



# Circulation générale et photochimie dans l'atmosphère de Titan

Sébastien Lebonnois

## ► To cite this version:

Sébastien Lebonnois. Circulation générale et photochimie dans l'atmosphère de Titan. Astrophysique [astro-ph]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2000. Français. NNT : . tel-00265537

**HAL Id: tel-00265537**

**<https://theses.hal.science/tel-00265537>**

Submitted on 19 Mar 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE TOULOUSE III - PAUL SABATIER  
UFR PHYSIQUE-CHIMIE-AUTOMATISME

ECOLE DOCTORALE  
SCIENCES DE L'UNIVERS, DE L'ENVIRONNEMENT ET DE L'ESPACE

## **THESE**

pour obtenir le grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE TOULOUSE III  
Spécialité:  
Planétologie

présentée et soutenue  
par

**Sébastien LEBONNOIS**

le 14 juin 2000

---

# **CIRCULATION GENERALE ET PHOTOCHEMIE DANS L'ATMOSPHERE DE TITAN**

---

## **JURY**

M. Henri REME,

Président

M. Eric CHASSEFIERE,  
Mlle Athéna COUSTENIS,

Rapporteur  
Rapporteur

M. Michel BLANC,  
M. Daniel GAUTIER,  
M. Frédéric HOURDIN,  
M. Christopher P. McKAY,  
M. Dominique TOUBLANC,

Directeur de thèse  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Responsable des travaux



*à mon oncle Pierre,*  
*à Raphi,*



## Remerciements

Sébastien, Dominique, Frédéric... Quand mes parents ont choisi mes trois prénoms de baptême, je ne pense pas qu'ils se doutaient que ce trio aboutirait à cette thèse. Et pourtant, ce travail doit beaucoup à mes deux mentors, Dominique Toubanc et Frédéric Hourdin. Je leur en suis très reconnaissant.

Dominique a toujours été présent pour répondre à mes questions sur la photochimie, ou lors de mes démêlées avec le langage C. Il m'a toujours apporté un soutien sans faille, et m'a permis de participer à beaucoup de rencontres qui m'ont énormément appris, telles l'ERCA, ou des PSG Cassini. Nos discussions, parfois vives, ont été très enrichissantes. Partageant le même bureau, nous avons finalement réussi à nous supporter!

L'aide de Frédéric me fut également très précieuse, en particulier pour me familiariser avec le GCM et la dynamique atmosphérique. Son écoute attentive, ses conseils pertinents, ses idées et ses analyses toujours enrichissantes m'ont permis de bien progresser aux cours de ces trois ans. Ses encouragements m'ont souvent remotivé dans des périodes difficiles.

Je tiens bien sûr à remercier de nombreuses autres personnes. Tout d'abord, Michel Blanc, qui a soutenu ce projet, Dominique LeQueau, directeur du C.E.S.R., pour l'accueil qu'il m'a fait au sein du laboratoire, Pascal Rannou pour son aide et ses conseils sur tout ce qui concerne les aérosols, pour les données et les codes de microphysique qu'il m'a fourni, ainsi que pour l'aide qu'il m'a apporté pour mon dossier de bourse NRC, Yves Bénilan pour toutes les données de sections efficaces qu'il m'a envoyé, pour les discussions très intéressantes concernant la chimie, et pour son invitation à venir présenter mes travaux au LISA. Je remercie également tous les gens du laboratoire qui m'ont aidé à surmonter certaines difficultés, qui m'ont apporté leur aide, leur soutien, ou tout simplement leur amitié. Ils sont nombreux, et parmi eux Chris, Iannis, Steve, Vincent, Gabriel, Thomas, Sébastien, Catherine, Christine, Charlotte, Annie, Dorine, Antoine et les autres... Merci aussi aux rapporteurs, Eric Chassefière et Athéna Coustenis, qui ont permis d'améliorer ce document, et à tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail. Merci enfin à celles et ceux qui m'ont aidé à relire le manuscrit et à travailler l'oral.

Pour les figures qu'ils m'ont permis d'insérer dans ce manuscrit, je remercie Athéna Coustenis (Figures 1.3 et 1.4), Pascal Rannou (Figures 2.1 et 2.2) et Frédéric Hourdin (Figure 6.4).



# Table des matières

<b>Liste des tables</b>	<b>5</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>7</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>11</b>
1.1 Titan . . . . .	11
1.2 Structure et Composition de l'atmosphère . . . . .	13
1.2.1 Généralités sur la structure de l'atmosphère . . . . .	13
1.2.2 Les aérosols de Titan . . . . .	15
1.2.3 Les observations de Voyager I/IRIS . . . . .	16
1.2.4 Autres observations . . . . .	20
1.3 La mission Cassini-Huygens . . . . .	22
1.4 Contribution pour un modèle intégré . . . . .	27
<b>2 La modélisation atmosphérique</b>	<b>29</b>
2.1 La photochimie . . . . .	29
2.1.1 Quelques définitions . . . . .	29
2.1.2 Les modèles précédents . . . . .	31
2.2 Les aérosols . . . . .	32
2.2.1 Les premiers travaux . . . . .	32
2.2.2 Les aérosols fractals . . . . .	33
2.3 La circulation générale . . . . .	35
<b>3 Le flux ultraviolet</b>	<b>39</b>
3.1 Atmosphère et rayonnement ultraviolet . . . . .	39
3.1.1 Absorption par la phase gazeuse . . . . .	39
3.1.2 Interaction avec les aérosols . . . . .	40
3.2 Le modèle plan parallèle à une dimension . . . . .	40
3.2.1 Présentation . . . . .	40
3.2.2 Moyennes diurnes et annuelles . . . . .	42



3.3	Le modèle sphérique . . . . .	43
3.3.1	De la nécessité d'un modèle à trois dimensions . . . . .	43
3.3.2	L'atmosphère: caractéristiques et discrétisation . . . . .	44
3.3.3	Discrétisation de l'énergie . . . . .	46
3.3.4	Les moyennes diurnes . . . . .	49
3.4	Comparaison entre une et trois dimensions . . . . .	49
<b>4</b>	<b>Le schéma photochimique</b>	<b>55</b>
4.1	Introduction . . . . .	55
4.2	Photodissociations . . . . .	56
4.2.1	Sections efficaces d'absorption . . . . .	56
4.2.2	Cas du méthane . . . . .	56
4.2.3	Autres corps . . . . .	58
4.3	Réactions chimiques . . . . .	59
4.3.1	Schémas réactionnels: thermosphère . . . . .	60
4.3.2	Schémas réactionnels: stratosphère . . . . .	62
4.3.3	Discussion . . . . .	66
4.4	Extensions possibles . . . . .	69
4.5	Tableaux des réactions . . . . .	71
4.5.1	Photodissociations . . . . .	71
4.5.2	Réactions chimiques . . . . .	72
4.5.3	Réactions chimiques liées à $C_2H_2^*$ . . . . .	77
<b>5</b>	<b>Le modèle photochimique de base: une dimension</b>	<b>79</b>
5.1	Description du modèle . . . . .	79
5.1.1	Aspects physiques . . . . .	79
5.1.2	Conditions aux limites . . . . .	81
5.1.3	Schéma numérique . . . . .	82
5.2	Influence de la latitude . . . . .	82
5.2.1	L'hiver à haute latitude . . . . .	83
5.2.2	Résultats . . . . .	84
<b>6</b>	<b>Le modèle photochimique à deux dimensions</b>	<b>89</b>
6.1	Présentation . . . . .	89
6.2	Dynamique atmosphérique et processus de transport . . . . .	89
6.2.1	Changement de point de vue . . . . .	89
6.2.2	Circulation méridienne . . . . .	90
6.2.3	Vents synthétiques . . . . .	91

6.2.4	Diffusion turbulente horizontale . . . . .	94
6.2.5	Diffusion turbulente verticale . . . . .	95
6.2.6	Echelles de temps . . . . .	95
6.3	Détails du modèle . . . . .	97
6.4	Résultats . . . . .	99
6.4.1	Photodissociation . . . . .	99
6.4.2	Haute atmosphère . . . . .	101
6.4.3	Distributions dans la stratosphère . . . . .	105
6.5	Etude complémentaire: traceurs avec rappel . . . . .	112
6.6	Etude de sensibilité aux paramètres dynamiques . . . . .	114
6.7	Conclusion . . . . .	121
<b>7</b>	<b>Le couplage avec la dynamique</b>	<b>123</b>
7.1	Le Modèle de Circulation Générale du L.M.D. . . . .	123
7.2	Introduction d'un module de photochimie . . . . .	124
7.2.1	Suivi de la composition et couplage radiatif . . . . .	124
7.2.2	Modules photochimiques . . . . .	125
7.3	Rétroaction radiative . . . . .	127
7.3.1	Validation du couplage radiatif . . . . .	128
7.3.2	Simulation couplée avec le module de rappel . . . . .	128
7.4	Perspectives . . . . .	137
<b>8</b>	<b>Conclusion</b>	<b>139</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>143</b>
1	Titan, et autres planètes . . . . .	143
2	Photochimie . . . . .	151
	<b>Publications</b>	<b>161</b>



# Liste des tableaux

## 1 Introduction

1.1	Quelques données sur Titan . . . . .	12
1.2	Fonctions de poids des composés lors de l'analyse des spectres IRIS . . . .	18
1.3	Ensemble des résultats observationnels sur la composition stratosphérique .	20

## 3 Le flux ultraviolet

3.1	Taux intégrés de photodissociation du méthane: évaluation des angles moyens utilisés à une dimension . . . . .	45
3.2	Taux intégrés de photodissociation du méthane: comparaison entre les mo- dèles de flux à une et à trois dimensions . . . . .	51

## 4 Le schéma photochimique

4.1	Noms et formules chimiques des principaux composés . . . . .	56
4.2	Références utilisées pour les sections efficaces d'absorption des composés .	57
4.3	Schémas proposés pour la photodissociation du méthane à Lyman $\alpha$ . . . .	57
4.4	Comparaison des flux intégrés de production d'azote atomique . . . . .	66
4.5	Liste des photodissociations . . . . .	71
4.6	Liste des réactions . . . . .	72
4.7	Liste des réactions liées à $C_2H_2^*$ . . . . .	77

## 5 Le modèle photochimique de base:une dimension

5.1	Pressions de vapeur saturante: $\log_{10} P_s$ . . . . .	81
-----	--	----

## 6 Le modèle photochimique à deux dimensions

6.1	Echelles de temps dynamiques . . . . .	97
-----	--	----

## 7 Le couplage avec la dynamique

7.1	Récapitulatif des principaux paramètres du modèle. . . . .	128
-----	--	-----



# Liste des figures

## 1 Introduction

1.1	Profils de température et de densité de l'atmosphère de Titan . . . . .	14
1.2	Profils de température et de densité de l'atmosphère de Titan, révisés par Vervack <i>et al.</i> , 1999 [108] . . . . .	15
1.3	Profils latitudinaux de la température (observations Voyager I/IRIS) . . . .	17
1.4	Profils latitudinaux de la composition stratosphérique (observations Voyager I/IRIS) . . . . .	19
1.5	Profils de HCN déduits des observations millimétriques et submillimétriques faites depuis la Terre . . . . .	21
1.6	Profils de CO déduits des observations millimétriques, submillimétriques et infrarouges faites depuis la Terre . . . . .	22
1.7	Cassini et la sonde Huygens . . . . .	24
1.8	Descente de la sonde Huygens dans l'atmosphère de Titan . . . . .	24

## 2 La modélisation atmosphérique

2.1	Modèle de la couche principale d'aérosols . . . . .	34
2.2	Comparaison entre l'albedo géométrique modélisé et les observations . . . .	34

## 3 Le flux ultraviolet

3.1	Gammes d'absorption des différentes composantes de l'atmosphère pour le flux actinique ultraviolet. . . . .	41
3.2	Flux actinique en approximation plan parallèle . . . . .	41
3.3	Comparaison entre les profils des facteurs d'augmentation $f_{ma}$ et $\langle f \rangle$ . .	44
3.4	Eclairement dans une atmosphère épaisse . . . . .	46
3.5	Référentiel spatial et notations utilisés dans le modèle à trois dimensions de calcul des flux actiniques. . . . .	47
3.6	Traversée d'une cellule de l'atmosphère par un paquet d'énergie. . . . .	48
3.7	Coefficients de photodissociation: $J^{1D}$ vs $J^{3D}$ . . . . .	50
3.8	Cartes du contraste entre $J^{1D}$ et $J^{3D}$ pour $C_2H_2$ . . . . .	52

## 4 Le schéma photochimique

4.1	Schémas réactionnels pour la thermosphère de Titan ( $z > 600$ km). . . . .	61
-----	---	----

4.2	Schémas réactionnels pour la stratosphère de Titan ( $z \in [100-300]$ km).	63
4.3	Profils verticaux des taux de dissociation de l'azote moléculaire . . . . .	67
<b>5 Le modèle photochimique de base:une dimension</b>		
5.1	Profil du coefficient de diffusion turbulente . . . . .	80
5.2	Coefficients de photodissociation de HCN, HC <sub>3</sub> N et C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> au solstice d'hiver	83
5.3	Comportement saisonnier de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> et HCN à 70 °N . . . . .	85
5.4	Comportement latitudinal de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> et HCN à l'équinoxe de printemps nord	86
<b>6 Le modèle photochimique à deux dimensions</b>		
6.1	Latitude du bord ascendant des cellules de Hadley en fonction de la longitude solaire . . . . .	91
6.2	Profil de $w_0(z)$ utilisé dans la synthèse artificielle des vents méridiens et déplacement de masse vertical correspondant . . . . .	92
6.3	Fonctions de courant des vents méridiens reconstruits . . . . .	93
6.4	Fonctions de courant des vents méridiens issus du GCM . . . . .	93
6.5	Profils verticaux des vents reconstruits (moyennes quadratiques) . . . . .	94
6.6	Profil des coefficients de diffusion turbulente . . . . .	96
6.7	Coefficients de photodissociation de divers composés observés dans l'atmosphère de Titan . . . . .	100
6.8	Coefficients de photodissociation de CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H et CH <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> . . . . .	101
6.9	Variations saisonnières pour le méthane et l'acétylène à 70° de latitude . .	102
6.10	Haute atmosphère: comparaison aux profils déduits des observations UVS par Vervack [107] . . . . .	104
6.11	Profils verticaux des fractions molaires de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> à l'équinoxe de printemps nord pour 50° S, équateur, 50° N et 70° N . . . . .	106
6.12	Même figure, pour C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . . . . .	106
6.13	Même figure, pour C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> et C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> . . . . .	107
6.14	Même figure, pour CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H et C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> . . . . .	107
6.15	Même figure, pour HCN . . . . .	108
6.16	Même figure, pour HC <sub>3</sub> N . . . . .	108
6.17	Profils latitudinaux stratosphériques, comparaison aux observations Voyager	109
6.18	Profils verticaux des fractions molaires de C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> à l'équinoxe de printemps nord pour 50° S, équateur, 50° N et 70° N, dans le cas où C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> * est fortement stabilisé (voir texte). . . . .	109
6.19	HCN: comparaison aux observations millimétriques et submillimétriques faites depuis la Terre . . . . .	111
6.20	Cartes des fractions molaires de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> et de HCN . . . . .	113
6.21	Traceurs: profils de référence . . . . .	115

6.22	Traceurs: constantes de rappel . . . . .	115
6.23	Cartes des fractions molaires de $C_2H_2$ et de HCN, dans le cas du modèle de traceurs avec rappel . . . . .	116
6.24	Profils latitudinaux stratosphériques, modèle de traceurs avec rappel . . . .	117
6.25	Tests de sensibilité: fractions molaires équatoriales . . . . .	118
6.26	Tests de sensibilité: rapports entre $50^\circ$ N et $50^\circ$ S . . . . .	119
6.27	HCN: sensibilité au profil de $K_v$ . . . . .	120

## 7 Le couplage avec la dynamique

7.1	Schémas temporels envisagés pour l'insertion du module de photochimie dans le GCM. . . . .	125
7.2	Simulation couplée, module de rappel: vent zonal . . . . .	129
7.3	Température: comparaison entre simulations couplée (module de rappel) et découplée . . . . .	130
7.4	Température: comparaison entre simulation couplée (module de rappel) et observations . . . . .	131
7.5	Composition de l'atmosphère pour la simulation couplée (module de rappel)	132
7.6	Variations du taux de refroidissement en fonction de la composition . . . .	133
7.7	Ecart de température et variations de la fraction molaire d'éthane au sol- stice d'hiver sud . . . . .	134
7.8	Ecart de température et variations de la fraction molaire d'éthane en fon- ction du temps . . . . .	135





# Chapitre 1

## Introduction

### 1.1 Titan

Second satellite du système solaire par la taille, juste derrière Ganymède (satellite de Jupiter), Titan prit sa place dans notre panthéon planétaire quand l'astronome néerlandais Christian Huygens l'observa pour la première fois en mars 1655. Dominant le système satellitaire de Saturne, autour de laquelle il tourne en un peu moins de 16 jours terrestres, Titan ne commença à révéler ses secrets qu'au début du XX<sup>ème</sup> siècle. En 1908, l'astronome espagnol Comas Solá rapporta l'observation de l'assombrissement centre-bord caractéristique de la présence d'une atmosphère [12]. Celle-ci ne fut fermement établie qu'après l'observation par Gerard P. Kuiper de bandes d'absorption du méthane (à 619 et 725 nm) dans le spectre infrarouge de Titan, en 1944 [47]. L'étude détaillée de cette atmosphère dut attendre les années 70 pour réellement prendre son envol. Avec l'étude du spectre infrarouge et de l'albédo, de nombreuses questions furent soulevées et les modèles se succédèrent pour tenter de prédire la structure de l'atmosphère de Titan: modèles à effet de serre dû à une présence importante de  $H_2$  (Sagan, 1973 [82]) ou de méthane (Pollack, 1973; Hunten, 1978 [72, 42]), ou bien modèle à structure thermique inversée (Danielson *et al.*, 1973; Caldwell, 1977 [22, 10]). La question d'un gaz transparent inerte (gaz rare? azote?) fut soulevée (Lutz *et al.*, 1976 [59]), tandis que se développaient les premières études concernant la photochimie d'une telle atmosphère (Strobel, 1974; Strobel, 1978; Allen *et al.*, 1980 [93, 94, 1]) ou encore la nature de la couche de poussières que nécessitaient les modèles (Podolak et Danielson, 1977; Rages et Pollack, 1978 [71, 73]). Lorsque la sonde inter-planétaire Voyager I frôla Titan le 12 novembre 1980, approchant jusqu'à 4000 km de sa surface, les attentes étaient importantes et les publications des premiers résultats ne vont pas tarder: dans Science du 10 avril 1981 (Hanel *et al.*, Tyler *et al.*, Broadfoot *et al.* [33, 105, 6]) et dans Nature du 20 août 1981 (Maguire *et al.*, Kunde *et al.*, Samuelson *et al.*, Flasar *et al.*, Sromovsky *et al.* [61, 48, 84, 29, 90]). Nous devons au succès de cette mission la plupart de nos connaissances actuelles (quelques valeurs intéressantes sont précisées dans le Tableau 1.1).

Titan possède une atmosphère dense d'azote dont la pression au sol est de 1,5 bar, avec une quantité de méthane – qui n'a pas encore été directement mesurée – d'environ 2% au-dessus du piège froid que constitue la tropopause (comme celle de la Terre, l'atmosphère de Titan est divisée par sa structure thermique en différentes couches, dont la

troposphère entre la surface et environ 40 km d'altitude, et la stratosphère au-dessus, jusqu'à approximativement 300 km). Seul satellite à posséder une telle atmosphère, elle en fait un objet unique et passionnant, dont l'étude se rapproche de celle des planètes telluriques Vénus, la Terre et Mars. Sa surface nous est masquée par la présence d'une couche globale d'aérosols, opaque dans le visible et de couleur brun-orangé. Parmi les instruments présents à bord de Voyager I, quatre vont principalement fournir des données intéressant directement la modélisation du système atmosphérique de Titan. Tout d'abord, le système d'imagerie ISS qui, à défaut d'observer la surface de Titan, a permis de contraindre les caractéristiques de la couche d'aérosols. Le système d'expériences radio RSS et le spectromètre infrarouge IRIS ont permis de sonder la basse atmosphère: entre 100 et 450 km d'altitude pour IRIS, altitudes inférieures à 200 km pour RSS. Ce dernier a aussi permis la première mesure du rayon de Titan. Le spectromètre ultraviolet UVS a également apporté des indications sur la composition et la structure de l'atmosphère, mais pour des altitudes de l'ordre de 500 à 1500 km. Cet ensemble de données a permis de mieux connaître l'atmosphère de Titan, et la communauté scientifique s'est appuyée sur ces bases pour tenter de comprendre le fonctionnement de ce système complexe. La photochimie très active qui a lieu dans toute l'atmosphère, initiée par la photodissociation de l'azote et du méthane, est un point particulièrement intéressant. Un parallèle peut être fait avec l'étude de la chimie organique prébiotique qui a précédé l'apparition de la vie sur Terre. L'atmosphère de Titan est parfois considérée comme un laboratoire reproduisant certaines conditions de l'atmosphère primordiale terrestre et intéresse beaucoup, à ce titre, la communauté scientifique des exobiologistes. Une bonne revue des connaissances sur Titan juste après Voyager I a été publiée dans l'ouvrage de la collection des Presses de l'Université d'Arizona consacré à Saturne (Hunten *et al.*, 1984 [43]). Bien que d'autres observations, faites depuis la Terre, soient venues compléter nos connaissances actuelles, de nombreuses questions restent bien sûr en suspend. La prochaine grande étape sera franchie en 2004, avec l'arrivée dans le système saturnien de la mission Cassini-Huygens.

**Tableau 1.1** – *Quelques données sur Titan (inspiré de Hunten et al., 1984 [43]).*

Rayon (surface), $R_T$	2575 km
Masse, $M$	$1,346 \times 10^{26}$ g ( $0,022 M_\oplus$ )
Densité moyenne	$1,881 \text{ g.cm}^{-3}$
gravité à la surface, $g_S$	$135 \text{ cm.s}^{-2}$
Distance de Saturne	$1,226 \times 10^6$ km ( $20 R_S$ )
Distance du Soleil	9,546 UA
Période orbitale autour de Saturne (1 jour Titan)	15,95 jours ( $1,38 \times 10^6$ s)
Période orbitale autour du Soleil (1 année Titan)	1 TY $\sim$ 30 ans ( $9,47 \times 10^8$ s)
Obliquité	$26,7^\circ$
Flux solaire	1,1% de celui reçu sur Terre
Température de surface, $T_S$	$\sim 94$ K
Température de la tropopause, $T_T$	$\sim 71$ K
Pression de surface	$\sim 1,5$ bar

## 1.2 Structure et Composition de l'atmosphère

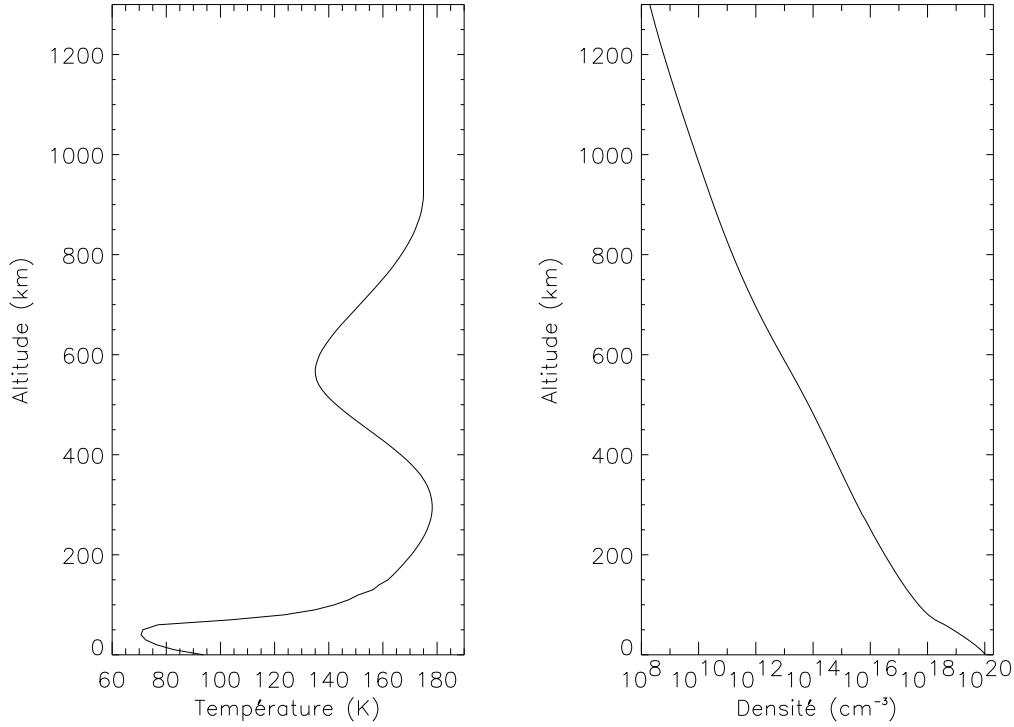
### 1.2.1 Généralités sur la structure de l'atmosphère

L'analyse des expériences d'occultation d'ondes radio par l'atmosphère de Titan menées par Voyager I/RSS ont permis de fournir des informations sur le profil du rapport  $T/\mu$  entre la température et la masse molaire moyenne en fonction de la pression, entre la surface et environ 200 km d'altitude (Tyler *et al.*, 1981 [105]). Cette analyse est développée dans Lindal *et al.*, 1983 [55]. Ces auteurs en déduisent un profil de température en prenant pour hypothèse que la masse molaire moyenne est celle de l'azote pur, soit  $28 \text{ g.mol}^{-1}$ . Lellouch *et al.* (1989) [52] ont de nouveau analysé ces données en les combinant avec les données de IRIS pour la bande d'absorption à 7,7 microns du méthane, en faisant une étude systématique des degrés de liberté laissés par la méconnaissance de la composition exacte: présence ou non d'argon, taux de méthane stratosphérique et à la surface. Les résultats de cette analyse donnent une fourchette pour l'argon entre 0 et 27%, pour le méthane stratosphérique entre 0,5 et 3,4%, le taux de méthane à la surface pouvant aller jusqu'à 21%. Pour les températures, les contraintes obtenues sont les suivantes:  $T_S$  comprise entre 92,5 et 101 K,  $T_T$  comprise entre 70,5 et 74,5 K. Ces auteurs fournissent un profil nominal de la température et de la densité en fonction de l'altitude (surface à 200 km) pour un taux d'argon nul et un taux de méthane stratosphérique de 1,5%.

Concernant la haute atmosphère, les résultats des expériences du spectromètre ultraviolet UVS permirent la première détection directe de l'azote dans l'atmosphère de Titan (mesures de l'airglow, absorption pour des longueurs d'onde inférieures à 80 nm). Lors d'une occultation du Soleil par l'atmosphère de Titan, l'atténuation du flux solaire en fonction de l'altitude a été mesurée pour des longueurs d'onde allant de 54 à 170 nm. L'analyse de ces données est présentée dans Smith *et al.*, 1982 [89]. Ces résultats fournissent un profil de densité pour la haute atmosphère (vers 1265 km d'altitude) et une température pour la thermosphère d'environ 175 K. L'analyse des longueurs d'onde supérieures à 80 nm donnent une estimation des fractions molaires du méthane et de l'acétylène: pour  $\text{CH}_4$ ,  $8 \pm 3\%$  à 1125 km et pour  $\text{C}_2\text{H}_2$ , 1 à 2% au-dessus de 825 km et 0,1 à 0,3% au-dessous de 725 km. Selon ces auteurs, l'homopause se situerait vers 900 km d'altitude.

Pour assurer la jonction entre ces deux zones de l'atmosphère explorées par les instruments de Voyager I, des modèles théoriques d'atmosphère ont été construits: Lellouch *et al.*, 1990; Yelle, 1991 [53, 112]. Ces modèles conduisent à la présence d'une mésosphère entre 300 et 600-800 km. La Figure 1.1 présente les caractéristiques de l'atmosphère en fonction de l'altitude en utilisant les modèles de Lellouch *et al.* (1989) pour la basse atmosphère et le modèle de Yelle (1991) au-dessus.

Le travail effectué sur l'airglow de Titan par Strobel *et al.* (1992) [95] a mis en lumière des problèmes dans la cohérence de toutes les analyses des données UVS. Du fait de l'importance des résultats de l'occultation solaire pour un grand nombre de travaux, une nouvelle analyse de ces données a été entreprise récemment par R. J. Vervack, Jr. dans son travail de thèse [107]. En utilisant un nouveau modèle de l'instrument et une nouvelle technique d'analyse, Vervack a pu déduire des données la densité pour des altitudes allant de 1150 à 1450 km (plus élevée que celle trouvée par Smith *et al.* (1982) [89]), une nouvelle valeur de la température thermosphérique (150-155 K, plus faible que le résultat de Smith *et al.* (1982) qui était de 175 K), ainsi que les profils de composition de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,

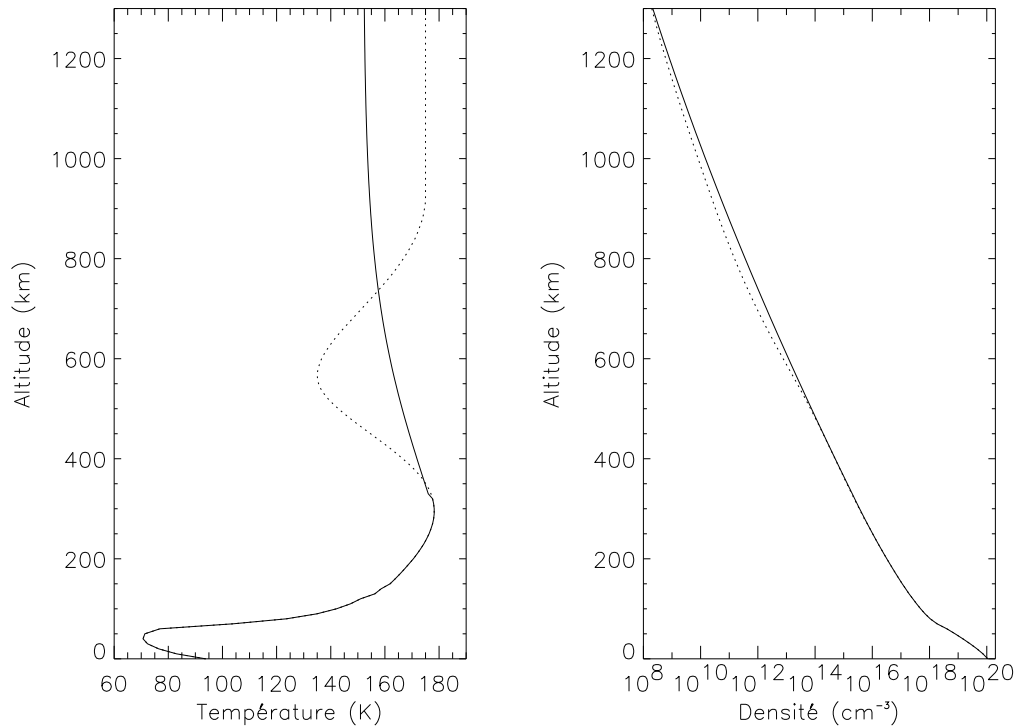


**Figure 1.1** – *Profils de température et de densité de l’atmosphère de Titan (Lellouch et al., 1989; Yelle, 1991 [52, 112]).*

$\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{N}_2$ ,  $\text{HCN}$  et  $\text{HC}_3\text{N}$  pour la région située entre 500 et 1100 km. Les principaux résultats de cette étude ont été soumis à *Icarus* (Vervack *et al.*, 1999 [108]), mais ne sont pas encore publiés à la date de cette thèse. Dans cet article, Vervack *et al.* propose un nouveau modèle d’atmosphère dont les profils de température et de densité sont reproduits Figure 1.2. Ces auteurs présentent également les profils obtenus pour la quantité de méthane et d’acétylène dans la haute atmosphère. Ceux-ci sont sensiblement différents des valeurs proposées par Smith *et al.* (1982), surtout en ce qui concerne  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Pour les autres composés étudiés dans la thèse de R. J. Vervack, Jr., des problèmes d’ambiguïtés possibles entre diverses espèces font que les profils obtenus sont à prendre avec précautions.

Dans les modèles photochimiques décrits dans cette thèse, nous avons utilisé les profils de densité et de température présentés Figure 1.1. Toutefois, dans le cas du modèle photochimique à deux dimensions (Chapitre 6), nous avons également simulé la composition de l’atmosphère dans le cadre des résultats proposés par Vervack, afin de comparer nos résultats à la composition qu’il déduit des observations (voir Paragraphe 6.4.2).

Outre les analyses des données fournies par la sonde Voyager I, d’autres renseignements concernant l’atmosphère de Titan ont été obtenus, en particulier à l’occasion de l’occultation de l’étoile 28-Sgr par Titan le 3 juillet 1989, qui a fait l’objet d’une campagne très importante d’observations. Les résultats de cette campagne ont été publiés par Hubbard *et al.* en 1993 [40]. La transmission du spectre de l’étoile a été suivie à travers l’atmosphère de Titan sur la gamme 0,36 à 0,89  $\mu\text{m}$ , ce qui, après analyse, a donné accès à des informations concernant la région allant de 250 à 450 km d’altitude. La température dans



**Figure 1.2** – *Profils de température et de densité de l'atmosphère de Titan selon Vervack et al., 1999 [108]. Les profils de la Figure 1.1 ont été reproduits en pointillé pour comparaison.*

cette zone est en moyenne comprise entre 150 et 170 K, sans différences notables entre l'occultation d'entrée (disparition de l'étoile) et celle de sortie (réapparition de l'étoile), ni entre les différentes latitudes accessibles (essentiellement dans l'hémisphère sud, car au nord, l'opacité due aux aérosols était trop gênante). Le profil latitudinal du vent zonal a été également établi pour un niveau de pression d'environ 0,25 mbar ( $\sim 250$  km), toujours pour l'hémisphère sud. Il est constitué de vents importants ( $80\text{-}100 \text{ m.s}^{-1}$ ) aux faibles latitudes, avec un jet plus fort ( $\sim 170 \text{ m.s}^{-1}$ ) à haute latitude, vers  $60\text{-}70^\circ$  (Hubbard *et al.*, 1993 [40]). Ces vitesses sont de l'ordre de 10 fois la vitesse de rotation de la planète, nous sommes donc en présence d'une atmosphère en super-rotation, comme dans le cas de Vénus.

### 1.2.2 Les aérosols de Titan

Les divers instruments des sondes spatiales qui ont observé Titan (Pionnier 11, Voyager I et II) ont permis de fournir des contraintes quant à la structure et aux propriétés des aérosols qui voilent à nos yeux la surface de Titan. Elles ont été complétées par des observations depuis la surface de la Terre, ou depuis les télescopes spatiaux (IUE, HST). L'analyse et la compréhension de ces données n'est toutefois pas une mince affaire et de nombreux modèles et expériences de laboratoire ont été développés dans le but de mieux caractériser ces particules. Nous présentons ici les principaux résultats observationnels, et nous reviendrons sur les modèles dans le chapitre suivant (Paragraphe 2.2).

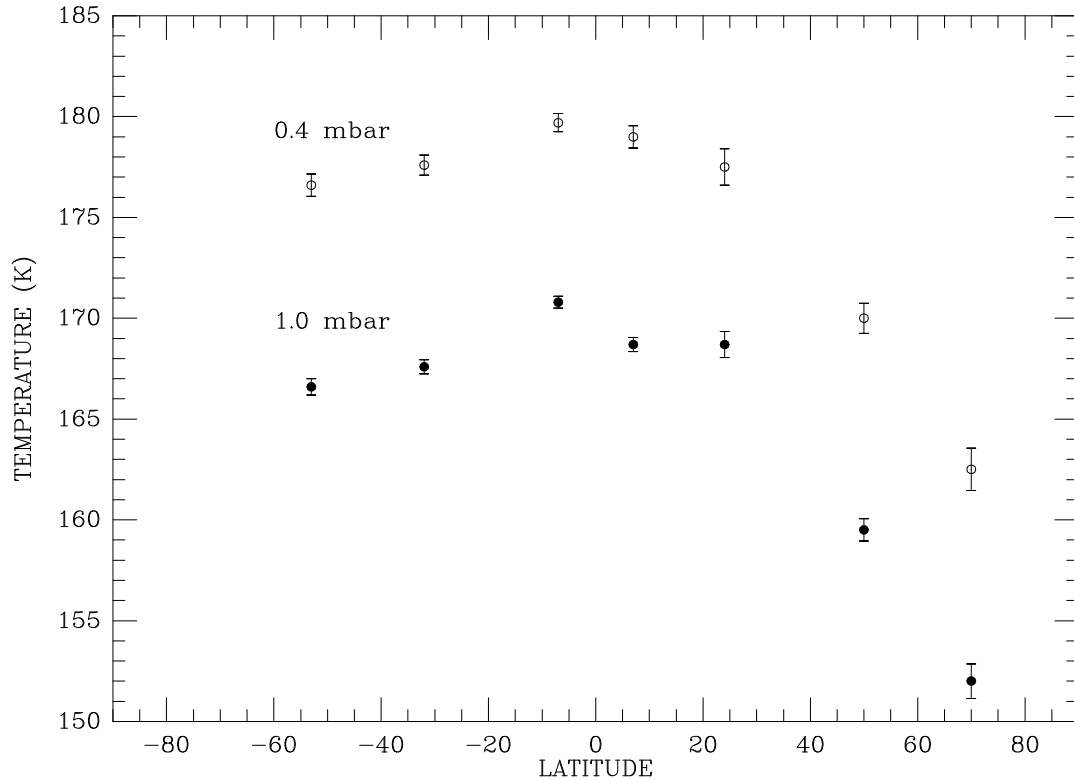
Une source très importante d'informations sur les aérosols est la variation de l'albedo géométrique de Titan en fonction de la longueur d'onde. Les plus récentes données sont, pour l'infrarouge et le visible, celles mesurées depuis la Terre par Neff *et al.* (1984) [69] et Karkoschka (1994) [45] et pour l'ultraviolet, les mesures de IUE (Courtin *et al.*, 1991 [14]) et celle du HST (McGrath *et al.*, 1998 [62]). Tenter de reproduire la forme générale de cette variation sur tout le domaine de longueurs d'onde, ainsi que les bandes du méthane, contraint fortement la nature et la structure de la couche d'aérosols. Les images de Voyager I ont montré une asymétrie dans la luminosité de Titan en fonction de la latitude, l'hémisphère nord apparaissant plus sombre que l'hémisphère sud. L'aspect saisonnier de cet effet a été confirmé par des observations de Titan par le HST (Caldwell *et al.*, 1992; Lorenz *et al.*, 1997 [9, 56]). Parmi les images de Voyager I, celles mesurées à grands angles de phase (jusqu'à  $160^\circ$ ) et haute résolution spatiale sont également très intéressantes car elles permettent d'obtenir le profil des aérosols en fonction de l'altitude (images du limbe), révélant en particulier la présence d'une couche détachée située au-dessus de la couche principale (Rages et Pollack, 1983 [74]). Les variations de la luminosité et de la polarisation en fonction de la longueur d'onde et de l'angle de phase complètent les contraintes apportées par les observations faites par les sondes spatiales (Rages *et al.*, 1983; Tomasko et Smith, 1982; West *et al.*, 1983 [75, 98, 109]).

### 1.2.3 Les observations de Voyager I/IRIS

Les spectres infrarouges fournis par l'instrument IRIS couvrent la gamme  $200\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $4,3\text{ cm}^{-1}$ . Les observations de Titan ont couvert une grande gamme de latitudes, depuis environ  $50^\circ\text{ S}$  jusqu'à environ  $70^\circ\text{ N}$ . Ces spectres représentent une mine d'informations concernant la composition et la température de l'atmosphère. Au moment du passage de Voyager I près de Titan, le système saturnien venait tout juste de franchir l'équinoxe de printemps nord (la longitude solaire  $L_\odot$ , angle entre le point vernal et la position de Saturne, était égale à  $9^\circ$  environ). Toutes les données Voyager concernent donc cette saison.

Une première application de ces spectres concerne le calcul de la température dans la stratosphère à partir des bandes spectrales du méthane dans la région  $1260\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ , ainsi qu'à  $200$  et  $530\text{ cm}^{-1}$ . Ce travail, effectué par Flasar *et al.* (1981), Flasar et Conrad (1990) et Coustenis et Bézard (1995) [29, 28, 15], montre que la température troposphérique (sondée à  $200$  et  $530\text{ cm}^{-1}$ ) est peu dépendante de la latitude [29]. Par contre, la température stratosphérique présente non seulement une décroissance de l'équateur vers les pôles mais également une asymétrie marquée, les températures de l'hémisphère nord étant inférieures à celles de l'hémisphère sud. Les profils déduits pour les niveaux  $0,4$  et  $1\text{ mbar}$  par Flasar et Conrad (1990) [28] sont en très bon accord avec ceux de Coustenis et Bézard (1995) [15]. Nous reproduisons Figure 1.3 la Figure 7 de Coustenis et Bézard (1995).

L'analyse des spectres permet également de déterminer la composition de la stratosphère. De nombreuses espèces présentes dans l'atmosphère de Titan ont été identifiées pour la première fois, ou confirmées, grâce à ces spectres (Hanel *et al.*, 1981; Kunde *et al.*, 1981; Maguire *et al.*, 1981 [33, 48, 61]; Samuelson *et al.*, 1983 [85]). L'analyse de la composition stratosphérique a été reprise dans une série d'articles par A. Coustenis et ses collaborateurs (Coustenis *et al.*, 1989a et b, 1991 et 1995 [16, 17, 18, 15]), conduisant à une estimation



**Figure 1.3** – Profils latitudinaux de la température à 0,4 et 1 mbar (environ 225 et 185 km d'altitude) déduits des bandes spectrales du méthane autour de  $1300\text{ cm}^{-1}$  (spectres Voyager I/IRIS): reproduction de la Figure 7 de Coustenis et Bézard (1995) [15].

des fractions molaires de  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HC}_3\text{N}$ ,  $\text{C}_2\text{N}_2$  et  $\text{CO}_2$  à différentes latitudes. Les résultats de cette analyse sont résumés dans le Tableau 1.3. Les fractions molaires des différentes espèces sont considérées constantes au-dessus de la saturation (si elle a lieu), et des spectres synthétiques sont calculés puis comparés aux spectres IRIS pour évaluer ces fractions molaires. La fonction de poids permet d'évaluer les altitudes auxquelles le spectre est le plus sensible. Les niveaux de pression (et altitudes correspondantes) du maximum et des limites de la largeur à mi-hauteur des fonctions de poids de chaque composé sont regroupés dans le Tableau 1.2 (Coustenis et Bézard, 1995 [15]). Bien que ces valeurs dépendent de la latitude, nous les avons utilisées de manière globale à toutes les latitudes pour les comparaisons entre les modèles photochimiques et les valeurs déduites des observations. Les profils latitudinaux de la composition stratosphérique sont présentés Figure 1.4, reproduction de la Figure 10 de Coustenis et Bézard (1995) [15]. Leur caractéristique la plus remarquable est là encore l'assymétrie nord/sud. Tous les composés (excepté  $\text{CO}_2$ ) présentent un enrichissement plus ou moins important à hautes latitudes nord (au-dessus de  $50^\circ\text{ N}$ ). Si pour  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  et  $\text{C}_3\text{H}_8$ , cet enrichissement n'est que d'un facteur de l'ordre de 2, il est en revanche d'environ un ordre de grandeur pour  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$  (plus modeste),  $\text{C}_4\text{H}_2$  et  $\text{HCN}$ , ainsi que pour les nitriles  $\text{HC}_3\text{N}$  et  $\text{C}_2\text{N}_2$  dont la signature n'est visible dans les spectres qu'au delà de  $50^\circ\text{ N}$ . Cet enrichissement n'avait jusqu'à présent jamais été expliqué, sa compréhension était donc un objectif majeur du travail de thèse développé ici. Une tentative d'explication concernant les nitriles avait été avancée par Yung (1987) [113], en partant du fait qu'en hiver,

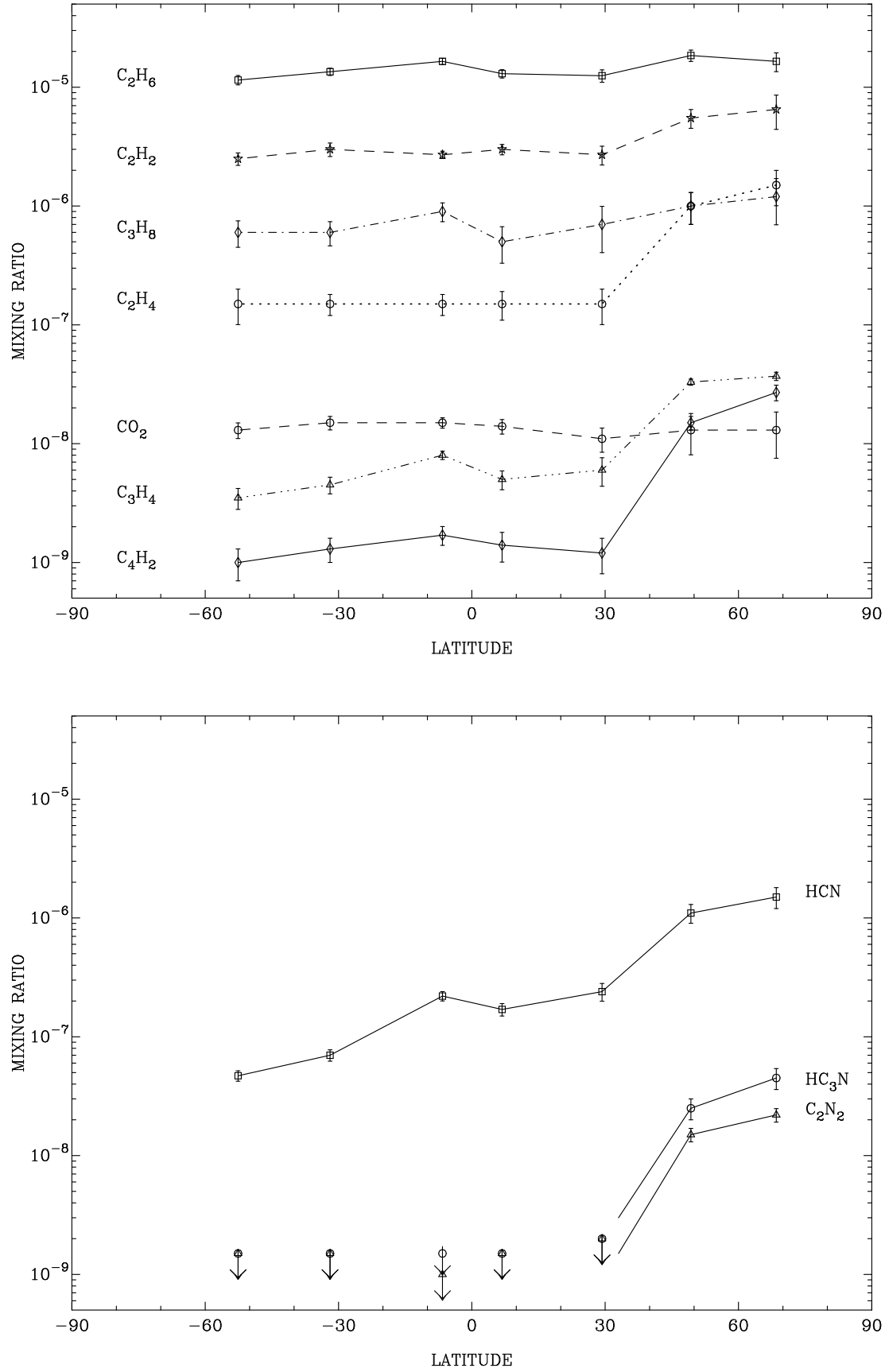


**Tableau 1.2** – Niveaux de pression et altitudes correspondant à la largeur à mi-hauteur et au maximum des fonctions de poids de chaque composé lors de l'analyse des spectres IRIS. D'après Coustenis et Bézard, 1995 [15]. Ces valeurs correspondent aux latitudes  $50^\circ$  N et  $53^\circ$  S, et dépendent de la latitude. Elles seront cependant utilisées à toutes les latitudes dans les comparaisons entre les modèles photochimiques et les valeurs déduites des observations.

Composé	Largeur à mi-hauteur		Maximum	
	pressions (mbar)	altitudes (km)	pression (mbar)	altitudes (km)
$C_2H_2$	15 - 0,2	85 - 260	2,5	150
$C_2H_4$	20 - 0,2	80 - 260	1	180
$C_2H_6$	20 - 0,15	80 - 270	2	160
$CH_3C_2H$	30 - 3,5	65 - 140	15	90
$C_3H_8$	20 - 0,3	80 - 240	5	125
$C_4H_2$	20 - 0,2	80 - 260	10	100
HCN	20 - 0,35	80 - 235	8	105
$HC_3N$	20 - 1	80 - 185	9	105
$C_2N_2$	22 - 6	75 - 115	18	80
$CO_2$	20 - 0,3	80 - 240	10	100

à haute latitude et à basse altitude, la nuit polaire protège de la photodissociation. Les nitriles pouvaient avoir été formés dans la haute atmosphère, puis transportés vers la basse atmosphère où ils auraient été protégés de la destruction et se seraient accumulés jusqu'au retour du printemps. Nous discuterons cette hypothèse dans le Chapitre 5 (Paragraphe 5.2), avant de développer une explication essentiellement dynamique (Chapitre 6).

Courtin *et al.* (1995) et Samuelson *et al.* (1997a) [13, 86] ont analysé les spectres IRIS sur le domaine spectral  $200\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ . La modélisation du spectre dans cette gamme de longueurs d'onde nécessite la prise en compte des absorptions induites par collisions des dimères  $H_2\text{-}N_2$ ,  $H_2\text{-}CH_4$  et  $N_2\text{-}CH_4$ . La présence d'argon introduit d'autres dimères, ce qui permet de poser des contraintes sur la quantité de ce gaz rare dans l'atmosphère. Les analyses de Courtin *et al.* (1995) et de Samuelson *et al.* (1997a) diffèrent de par les sélections de spectres utilisées et de par la méthode employée pour ajuster les paramètres. Samuelson *et al.* (1997a) utilisent deux sélections de spectres ayant des angles de vue différents, ce qui leur permet de séparer les opacités stratosphérique et troposphérique, tandis que Courtin *et al.* (1995) tiennent compte d'un modèle d'aérosols (McKay *et al.*, 1989 [63]) pour séparer la contribution stratosphérique. D'autre part, Samuelson *et al.* (1997a) évaluent les valeurs les plus probables de leur ensemble de paramètres simultanément par une méthode de moindre carré non-linéaire, alors que Courtin *et al.* (1995) font varier chaque paramètre alternativement. Les principaux résultats obtenus concernent la troposphère. Il semble que le méthane soit sursaturé, la fraction molaire au niveau du piège froid est évaluée par Courtin *et al.* (1995) entre 1,7 et 4,5 %, et celle au-dessus de la surface est estimée par Samuelson *et al.* (1997a) à 5,7%. La fraction molaire d'hydrogène est égale à  $1,1 \pm 0,15 \times 10^{-3}$  (Samuelson *et al.*, 1997a) et la quantité d'argon doit être très faible (0,6% selon Samuelson *et al.* (1997a), avec une limite supérieure fixée à 6 ou 7% selon



**Figure 1.4** – Profils latitudinaux de la composition stratosphérique: reproduction de la Figure 10 de Coustenis et Bézard (1995) [15].

**Tableau 1.3** – Ensemble des résultats observationnels sur la composition stratosphérique.

Composé	70° N (0,1 mbar) <sup>a</sup> / 70° N (1,5 mbar) <sup>a</sup>	70° N <sup>b</sup>	50° N <sup>b</sup> / 52° S <sup>b</sup>	30° N <sup>b</sup> / 32° S <sup>b</sup>	Equateur <sup>b</sup>
CH <sub>4</sub>			1,7-4,5×10 <sup>-2</sup> <sup>c</sup>		
H <sub>2</sub>			1,1 ± 0,15×10 <sup>-3</sup> <sup>d</sup>		
Ar			~ 0,6×10 <sup>-2</sup> (< 7×10 <sup>-2</sup> ) <sup>d</sup>		
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	4,7 <sup>+3,5</sup> <sub>-2,1</sub> ×10 <sup>-6</sup> 2,3 <sup>+1,6</sup> <sub>-1</sub> ×10 <sup>-6</sup>	6,5 ± 2,1×10 <sup>-6</sup>	5,5 ± 1,0×10 <sup>-6</sup> 2,5 ± 0,3×10 <sup>-6</sup>	2,7 ± 0,5×10 <sup>-6</sup> 3,0 ± 0,4×10 <sup>-6</sup>	3,0 ± 0,3×10 <sup>-6</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3,0 <sup>+2,8</sup> <sub>-2,1</sub> ×10 <sup>-6</sup>	1,5 ± 0,5×10 <sup>-6</sup>	1,0 ± 0,3×10 <sup>-6</sup> 1,5 ± 0,5×10 <sup>-7</sup>	1,5 ± 0,5×10 <sup>-7</sup> 1,5 ± 0,3×10 <sup>-7</sup>	1,5 ± 0,4×10 <sup>-7</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,5 <sup>+2,6</sup> <sub>-0,9</sub> ×10 <sup>-5</sup> 1,0 <sup>+1,4</sup> <sub>-0,6</sub> ×10 <sup>-5</sup>	1,65 ± 0,3×10 <sup>-5</sup>	1,85 ± 0,2×10 <sup>-5</sup> 1,15 ± 0,1×10 <sup>-5</sup>	1,25 ± 0,2×10 <sup>-5</sup> 1,35 ± 0,1×10 <sup>-5</sup>	1,3 ± 0,1×10 <sup>-5</sup>
CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	6,2 <sup>+4</sup> <sub>-2,5</sub> ×10 <sup>-8</sup> 2,0 <sup>+1,1</sup> <sub>-0,8</sub> ×10 <sup>-8</sup>	3,7 ± 0,3×10 <sup>-8</sup>	3,3 ± 0,2×10 <sup>-8</sup> 3,5 ± 0,7×10 <sup>-9</sup>	6,0 ± 1,6×10 <sup>-9</sup> 4,5 ± 0,7×10 <sup>-9</sup>	5,0 ± 0,9×10 <sup>-9</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5,0 <sup>+4</sup> <sub>-3,5</sub> ×10 <sup>-7</sup>	1,2 ± 0,5×10 <sup>-6</sup>	1,0 ± 0,3×10 <sup>-6</sup> 6,0 ± 1,5×10 <sup>-7</sup>	7,0 ± 3,0×10 <sup>-7</sup> 6,0 ± 1,4×10 <sup>-7</sup>	5,0 ± 1,7×10 <sup>-7</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	4,2 <sup>+3,3</sup> <sub>-2,1</sub> ×10 <sup>-8</sup> 2,7 <sup>+2</sup> <sub>-1,2</sub> ×10 <sup>-8</sup>	2,7 ± 0,4×10 <sup>-8</sup>	1,5 ± 0,2×10 <sup>-8</sup> 1,0 ± 0,3×10 <sup>-9</sup>	1,2 ± 0,4×10 <sup>-9</sup> 1,3 ± 0,3×10 <sup>-9</sup>	1,4 ± 0,4×10 <sup>-9</sup>
HCN	2,3 <sup>+1,8</sup> <sub>-1,4</sub> ×10 <sup>-6</sup> 4,0 <sup>+2,8</sup> <sub>-2,2</sub> ×10 <sup>-7</sup>	1,5 ± 0,3×10 <sup>-6</sup>	1,1 ± 0,2×10 <sup>-6</sup> 4,7 ± 0,5×10 <sup>-8</sup>	2,4 ± 0,4×10 <sup>-7</sup> 7,0 ± 0,8×10 <sup>-8</sup>	1,7 ± 0,2×10 <sup>-7</sup>
HC <sub>3</sub> N	2,5 <sup>+1,1</sup> <sub>-1</sub> ×10 <sup>-7</sup> 8,4 <sup>+3</sup> <sub>-3,5</sub> ×10 <sup>-8</sup>	4,5 ± 0,9×10 <sup>-8</sup>	2,5 ± 0,5×10 <sup>-8</sup> < 1,5×10 <sup>-9</sup>	< 2,0×10 <sup>-9</sup> < 1,5×10 <sup>-9</sup>	< 1,5×10 <sup>-9</sup>
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	1,6 <sup>+2,6</sup> <sub>-1</sub> ×10 <sup>-8</sup> 5,5 <sup>+1</sup> <sub>-2,2</sub> ×10 <sup>-9</sup>	2,2 ± 0,3×10 <sup>-8</sup>	1,5 ± 0,2×10 <sup>-8</sup> < 1,5×10 <sup>-9</sup>	< 2,0×10 <sup>-9</sup> < 1,5×10 <sup>-9</sup>	< 1,5×10 <sup>-9</sup>
CO <sub>2</sub>	≤ 7×10 <sup>-9</sup>	1,3 ± 0,5×10 <sup>-8</sup>	1,3 ± 0,5×10 <sup>-8</sup> 1,3 ± 0,2×10 <sup>-8</sup>	1,1 ± 0,3×10 <sup>-8</sup> 1,5 ± 0,2×10 <sup>-8</sup>	1,4 ± 0,2×10 <sup>-8</sup>

Références: (a) Coustenis *et al.*, 1991 [18]; (b) Coustenis et Bézard, 1995 [15]; (c) Courtin *et al.*, 1995 [13]; (d) Samuelson *et al.*, 1997a [86]

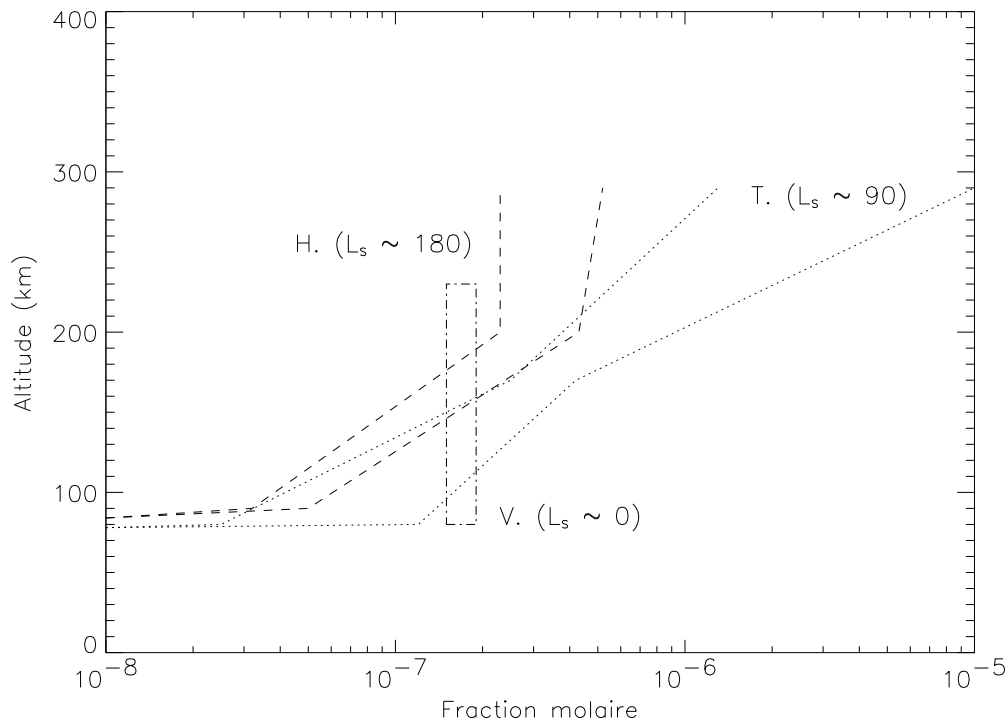
l'étude).

Finalement, nous avons regroupé l'ensemble des résultats obtenus grâce aux diverses analyses des observations et concernant la composition de la stratosphère de Titan dans le Tableau 1.3.

## 1.2.4 Autres observations

Depuis la Terre, d'autres observations ont pu apporter des renseignements supplémentaires sur la composition de l'atmosphère de Titan. Dans le domaine des ondes millimétriques et sub-millimétriques, l'observation de raies de rotation de HCN et CO a permis à plusieurs équipes de proposer des profils stratosphériques (en moyenne sur le disque) pour ces deux composés.

Concernant HCN tout d'abord, Tanguy *et al.* (1990) et Hidayat *et al.* (1997) [96, 34] ont, à partir d'un profil synthétique de HCN entre 80 et 400 km, modélisé les spectres observés pour en extraire un profil nominal de HCN. Les deux profils sont présentés sur la Figure 1.5, avec la valeur équatoriale de Coustenis et Bézard (1995). Leurs observations ne permettent pas de séparer les différentes latitudes et sont donc plutôt sensibles à la composition à faibles latitudes, qui apportent la contribution la plus importante au

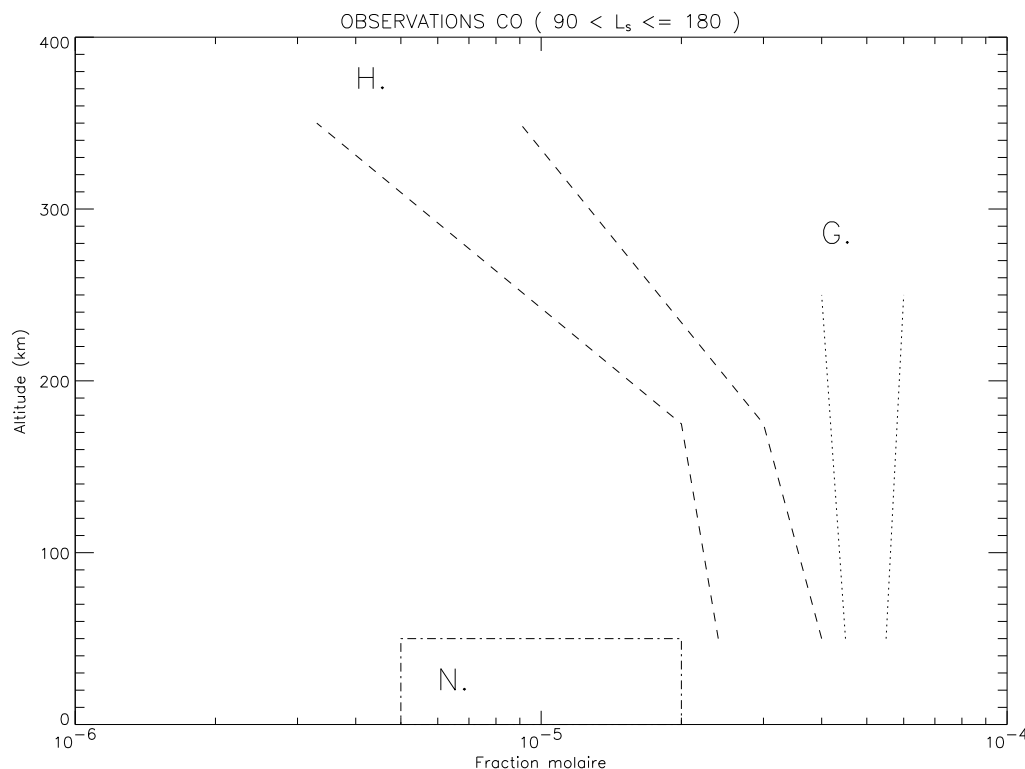


**Figure 1.5** – Profils de HCN déduits des observations millimétriques et submillimétriques faites depuis la Terre: Tanguy et al., 1990 (T., pointillés) et Hidayat et al., 1997 (H., tirets courts). Le niveau déduit des observations Voyager I/IRIS (Coustenis et Bézard, 1995) est également indiqué (V., boîte en trait tiret-point). La longitude solaire (angle – en degré – entre le point vernal et la position de Saturne) est indiquée de façon approximative pour chaque observation.

signal pour une moyenne sur le disque. Comme on peut le constater sur la Figure 1.5, les diverses observations sont compatibles jusque vers 200 km, mais ont un comportement différent au-dessus. Du point de vue saisonnier, les observations ont été faites à des dates différentes qui correspondent à des saisons différentes pour l'atmosphère de Titan. La longitude solaire approchée (équinoxe ou solstice) est indiquée avec les observations.

Pour le monoxyde de carbone CO, la situation est plus confuse. Dans le domaine millimétrique et sub-millimétrique, Gurwell et Muhleman (1995) et Hidayat *et al.* (1998) [32, 35] ont proposé des profils stratosphériques différents non seulement sur le niveau moyen, mais également sur la structure du profil. Pour Gurwell et Muhleman, le profil est considéré comme uniforme sur 60-200 km (la sensibilité la plus élevée est située dans la région 70-140 km). Par contre, le profil obtenu par Hidayat *et al.* décroît avec l'altitude et présente même une décroissance plus forte au-dessus de 200 km. Le mélange homogène ou non de CO sur l'ensemble de la basse atmosphère reste une question ouverte. Les observations dans le proche infrarouge rapportées par Noll *et al.* (1996) [70] sont également différentes. Elles sont toutefois plutôt sensibles à la troposphère. Toutes ces observations concernent la période située entre le solstice d'été nord et l'équinoxe d'automne nord. Elles sont résumées Figure 1.6.

Enfin l'eau n'a été observée que très récemment dans l'atmosphère de Titan grâce à



**Figure 1.6** – *Profils de CO déduits des observations millimétriques, submillimétriques et infrarouges faites depuis la Terre: Gurwell et Muhleman, 1995 (G., pointillés), Hidayat et al., 1998 (H., tirets courts) et Noll et al., 1996 (N., traits-points). La longitude solaire pour toutes les observations est comprise entre le solstice d'été nord et l'équinoxe d'automne nord.*

l'observatoire spatial infrarouge ISO (Coustenis *et al.*, 1998 [21]). Le spectre observé vers  $40\ \mu\text{m}$  par le spectromètre SWS (en mode réseau) contient 2 raies à  $39,4$  et  $43,9\ \mu\text{m}$  correspondant à deux raies de rotation de l'eau. Le spectre a été modélisé à partir du profil d' $\text{H}_2\text{O}$  prédit par le modèle photochimique de Lara *et al.* (1996) [50] (voir Chapitre 2), multiplié par un facteur 0,4. Cela correspond à une fraction molaire d' $\text{H}_2\text{O}$  de  $8 \pm 5 \times 10^{-9}$  à 400 km d'altitude.

### 1.3 La mission Cassini-Huygens

Malgré les progrès des moyens d'observation terrestres (au sol ou en orbite), ceux-ci ne pourront pas permettre d'améliorer de façon spectaculaire notre connaissance du système atmosphérique de Titan. Ils présentent toutefois l'avantage de pouvoir fournir un suivi temporel des observations sur des durées de l'ordre de l'année Titan (30 années terrestres). Notre compréhension de ce système devrait par contre nettement s'améliorer grâce aux données recueillies pendant les quatre années (minimum) que durera la mission Cassini-Huygens. Celle-ci a quitté la Terre le 15 octobre 1997, est revenue nous frôler à la mi-août 1999 pour s'élancer enfin vers Jupiter qu'elle dépassera en décembre 2000, puis Saturne, son objectif, qu'elle atteindra en juillet 2004. La mission est constituée d'une

sonde, Huygens, destinée à descendre dans l'atmosphère de Titan pour aller se poser en douceur sur sa surface, quelle qu'elle soit, et d'une plateforme nommée Cassini qui se placera en orbite autour de Saturne pour étudier les divers constituents du système saturnien. Durant quatre ans, Cassini croisera Titan de près une quarantaine de fois, renvoyant vers la Terre une mine de données qui permettront une analyse détaillée de la surface et de l'atmosphère de Titan, avec une couverture et une résolution spatiale que seule une mission in-situ peut espérer atteindre. Les buts ambitieux de la mission Cassini-Huygens en ce qui concerne Titan sont les suivants:

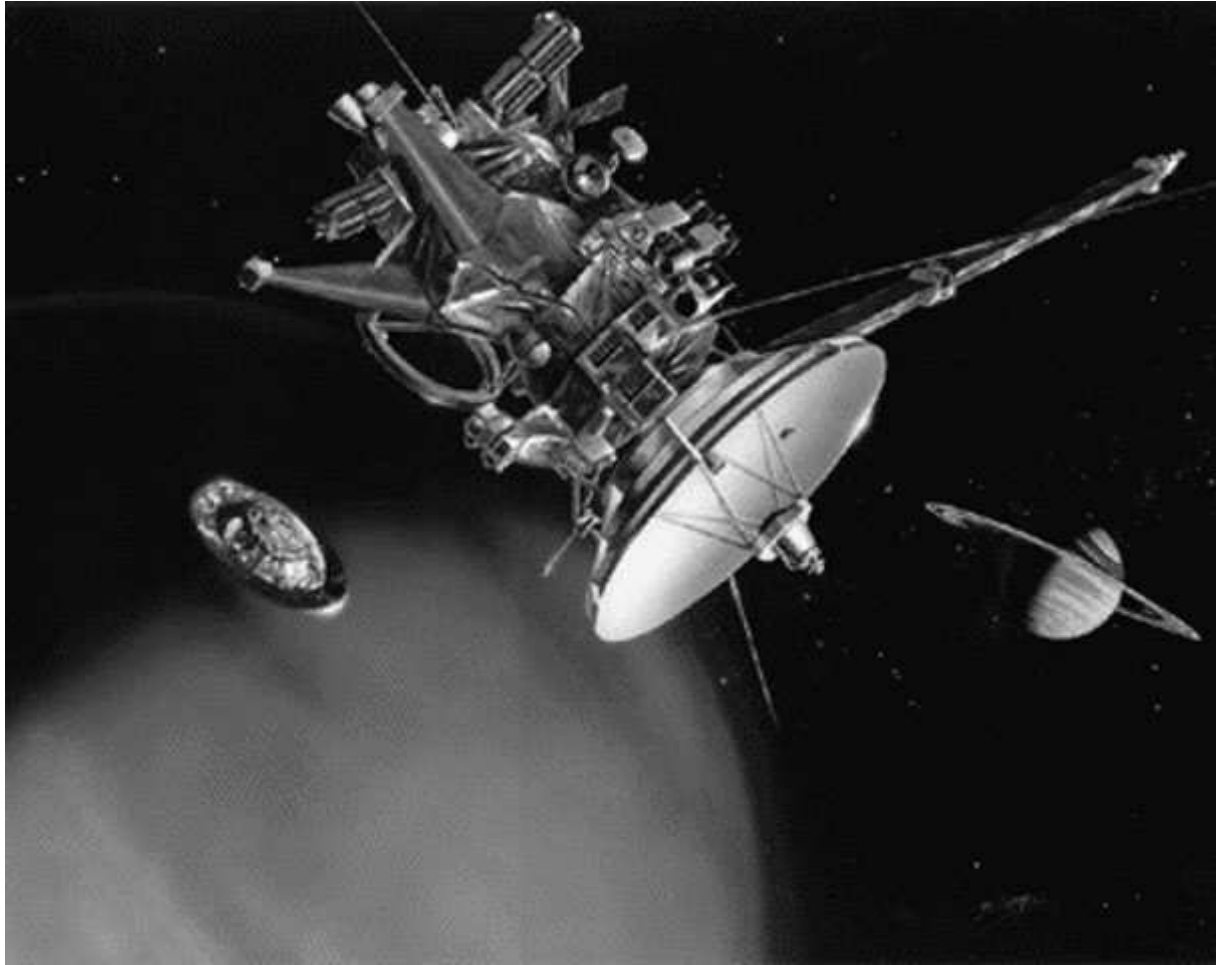
- Déterminer les abondances des divers composés de l'atmosphère (dont les gaz rares) et les rapports isotopiques des éléments les plus abondants. Contraindre les scénarios de formation et d'évolution de Titan et de son atmosphère.
- Observer les distributions verticales et horizontales des espèces minoritaires. Etudier les différentes sources d'énergie de la chimie atmosphérique. Comprendre de façon approfondie la photochimie de la stratosphère. Explorer la formation et la composition des aérosols.
- Mesurer les vents et la température, explorer la physique des nuages, la circulation générale et les effets saisonniers dans l'atmosphère. Rechercher la présence éventuelle d'éclairs.
- Etudier la topographie, l'état physique et la composition de la surface. Contraindre la structure interne de Titan.
- Explorer la haute atmosphère, son ionisation et son rôle comme source de matériaux neutres et ionisés pour la magnétosphère de Saturne.

Etant plus particulièrement focalisé sur l'atmosphère neutre dans le cadre de ce travail de thèse, nous détaillons dans la suite de ce paragraphe les instruments ayant un rôle lié aux trois premiers objectifs (voir les revues de F. M. Flasar, 1998 [26, 27]).

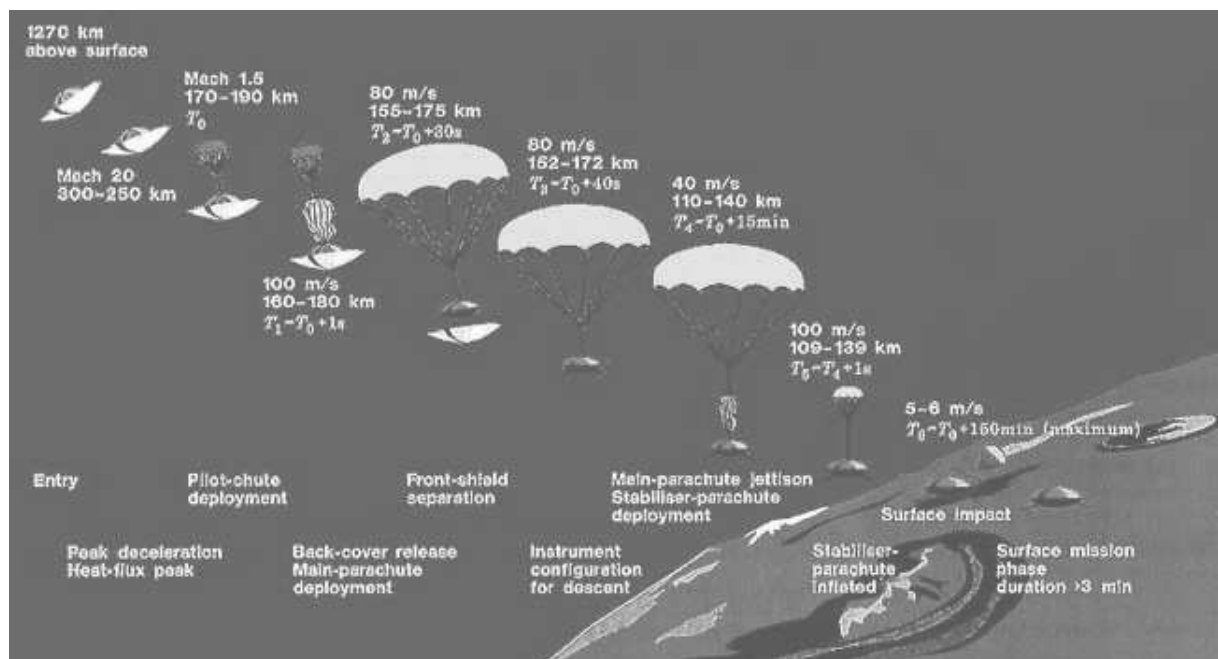
## Cassini

A bord de cette plateforme qui se mettra en orbite autour de Saturne, se trouve une batterie d'instruments dont beaucoup sont les héritiers des instruments embarqués à bord des sondes Voyager. Ces instruments vont étudier entre autres l'atmosphère de Titan afin de déterminer sa structure et sa composition dans sa partie haute (au-dessus de 700-800 km: UVIS, INMS) et basse (au-dessous de 400 km: RSS, VIMS, CIRS).

UVIS (spectro-imageur ultraviolet) observera des occultations solaires et stellaires, donnant accès à la densité des divers absorbants:  $N_2$  bien sûr, au-dessus de 1000 km, mais aussi beaucoup d'autres composés entre 1400 et 800 km (ou plus bas). A partir de ces profils de densité, on pourra déterminer la pression et la température thermosphérique, comme cela a été fait à partir des données Voyager I/UVS (Smith *et al.*, 1982; Vervack *et al.*, 1999 [89, 108]). La résolution verticale atteinte est de l'ordre de 5 km pour une distance de Cassini au limbe de 5000 km. INMS (spectromètre de masse ions-neutres) fera des mesures in-situ de la densité et de la composition en ions et en neutres (gamme 1 à 99 uma) dans la haute atmosphère, à chaque survol de Titan. Les altitudes atteintes seront



**Figure 1.7** – Vue d'artiste de Cassini et de la sonde Huygens avant l'entrée dans l'atmosphère de Titan de celle-ci (Source: NASA Cassini Slide Set, image P-45424).



**Figure 1.8** – Schéma illustrant les étapes de la descente de la sonde Huygens dans l'atmosphère de Titan (Source: site web de la mission Cassini, <http://www.jpl.nasa.gov/cassini>).

supérieures à 850 km (Cassini ne doit pas perdre son contrôle d'attitude, ce qui limite la densité tolérée), et la résolution verticale est liée à la durée du prélèvement (2 s). Ces mesures permettront d'établir des contraintes sur la position de l'homopause (altitude au-delà de laquelle il y a séparation par diffusion moléculaire des constituants). Celle-ci n'est pour le moment pas bien connue.

En ce qui concerne les régions basses de l'atmosphère, RSS (sous-système d'expériences radio) procédera à plusieurs occultations radio, envoyant vers la Terre un signal contenant deux bandes de longueurs d'onde (S à 13 cm et X à 3,6 cm) alors que Cassini se déplacera derrière Titan. L'étude des fréquences du signal reçu permet de retrouver le profil vertical de réfractivité, puis les profils de température et de pression dans la région entre la surface et 300 km environ. La résolution verticale atteinte va de 1 km (pour 100 km d'altitude) à quelques centaines de mètres au-dessus de la surface. Ces occultations sont la seule expérience donnant un accès direct au profil de température de la basse troposphère (entre 0 et 25 km). VIMS (spectro-imageur visible et infrarouge) procédera comme UVIS à des occultations solaires, stellaires et même de Saturne par Titan, mais dans le domaine du proche infrarouge. Le profil de densité en sera déduit (à  $2,8 \mu\text{m}$ ) entre environ 70 km et 400 km, ainsi que les profils verticaux (entre 150 et 750 km) de quelques composés:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ . VIMS permettra également le suivi temporel d'éventuelles structures se déplaçant dans l'atmosphère, dont on pourra extraire la vitesse des vents.

Le principal instrument pour la température et la composition de la basse atmosphère est CIRS (spectromètre infrarouge composite, héritier de Voyager I/IRIS). Il permettra de cartographier la région entre 25 et 400 km environ, pour un grand nombre de points (latitude-longitude) de Titan. Les spectres vont de 10 à  $1400 \text{ cm}^{-1}$  (1 mm à  $7 \mu\text{m}$ ), avec une résolution attendue au mieux de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  (environ 10 fois meilleure qu'IRIS), et seront relevés en vue nadir (la ligne de vue passe par la surface de Titan) ainsi qu'au limbe (en visée horizontale). La température en fonction de la pression sera déduite grâce aux bandes d'absorption de  $\text{N}_2$  induites par la pression (entre 15 et  $100 \text{ cm}^{-1}$ , donnant accès aux pressions supérieures à 0,6 mbar), et grâce à la bande d'absorption  $\nu_4$  du méthane (entre 1200 et  $1400 \text{ cm}^{-1}$ , donnant accès aux pressions inférieures à 2 mbar). La zone de recouvrement entre ces deux sources de renseignements permettra la détermination directe de la fraction molaire du méthane dans la stratosphère. La résolution verticale de cet instrument sera de l'ordre d'une échelle de pression (environ 40 km). Vers  $530 \text{ cm}^{-1}$ , une fenêtre du méthane donne accès à la température au-dessus de la surface. L'étude des spectres haute-résolution de CIRS devrait apporter encore plus de renseignements que les spectres IRIS (Coustenis *et al.*, 1993 [19]). On en attend l'identification de nouveaux composés, ainsi que la détermination des profils verticaux de la composition entre 30 et 0,01 mbar environ (70-400 km).

Enfin les images à haute-résolution spatiale d'ISS (sous-système d'imagerie) permettront, comme avec VIMS, le suivi d'éventuelles structures atmosphériques (nuages, aérosols...) pour la détermination des vents zonaux et peut-être aussi méridiens.

## Huygens

Libérée par Cassini le 6 novembre 2004, la sonde Huygens descendra dans l'atmosphère de Titan par  $18^\circ$  de latitude nord le 27 novembre 2004. Les instruments qu'elle contient permettront une analyse in-situ de l'atmosphère tout au long de la descente, entre 1200



km d'altitude et la surface, sachant que la plupart des mesures ne pourront s'effectuer qu'après le déploiement des parachutes, vers 160 km d'altitude (voir Figure 1.8). Tous les instruments auront alors un accès direct à l'atmosphère. L'objectif est de faire des mesures in-situ détaillées de la structure, de la composition et de la dynamique atmosphérique. Les mesures effectuées permettront de croiser les analyses avec les données de Cassini, et pourront par exemple fournir des points de calibration. Un autre des objectifs principaux de la sonde est l'étude in-situ de la surface de Titan, qui reste très peu connue à ce jour. Même si cette étude ne se fera qu'en un point, elle sera très importante pour notre connaissance de Titan. Les instruments et la sonde Huygens sont décrits dans le rapport de l'ESA SP-1177 (Lebreton, 1997 [51]).

HASI (étude de la structure atmosphérique) est un ensemble d'instruments qui permettront de mesurer la structure de l'atmosphère dès 1200 km avec un accéléromètre. L'analyse de ces mesures donne accès à la densité qui, combinée avec la composition, l'équilibre hydrostatique et l'équation d'état, permet de remonter aux profils de pression et de température. Après le déploiement des parachutes (vers 160 km), HASI fera des mesures directes de ces deux grandeurs, avec une résolution verticale inférieure à 40 m sous la tropopause, et jusqu'à 4 m au-dessus de la surface.

GCMS (chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse) fera une analyse de la composition atmosphérique pour la gamme 2-141 uma, avec une précision atteignant 1 pour  $10^8$ , à partir du déploiement des parachutes jusqu'à la surface. La résolution verticale des mesures est de l'ordre de 40-100 m à 100 km d'altitude et peut atteindre 5 m au-dessus de la surface. GCMS fournira donc un profil vertical de la composition qui, combiné avec le profil de température mesuré par HASI, donnera accès aux taux de sursaturation dans la troposphère (en particulier pour le méthane). Les aérosols seront étudiés grâce à ACP (collecte et pyrolyse des aérosols), qui collectera les particules dans deux régions: 160-60 km et 60-25 km. La température des échantillons sera progressivement augmentée jusqu'à destruction des polymères constituant les aérosols, et les volatiles seront transmis à GCMS pour analyse.

DISR (imageur et radiomètre spectral) fournira des images au cours de la descente, permettant l'observation de la morphologie d'éventuels nuages et de la surface. Il mesurera également les champs de rayonnement thermiques et solaires, ainsi que l'opacité des aérosols traversés. Enfin DWE (expérience Doppler pour la mesure du vent) entrera également en action après ouverture des parachutes, lorsque la sonde sera portée par le vent. Il transmettra à la plateforme Cassini une fréquence fixe, stabilisée, et la mesure de l'effet Doppler sur cette fréquence au niveau de la réception donnera accès, une fois retirés les effets dus au déplacement de Cassini (connu) et à la vitesse de descente verticale de Huygens (connu par HASI, qui fournira la pression en fonction du temps), à la vitesse de déplacement horizontal de la sonde, c'est à dire la vitesse du vent. Bien sûr, il subsistera l'ambiguïté quant à la direction du vent, mais il est attendu que le vent zonal soit la composante largement dominante.

Huygens transmettra toutes ses données à la plateforme Cassini tant que celle-ci sera capable de les réceptionner, ce qui donne une fenêtre d'approximativement 3 heures. Afin d'optimiser la durée de cette expérience, il faut pouvoir orienter correctement l'antenne à haut-gain de Cassini, ce qui suppose de savoir où dérivera Huygens, et à quelle vitesse, une fois qu'elle sera portée par les vents. La vitesse des vents zonaux n'est que peu contrainte pour le moment, et l'incertitude sur la position de Huygens au moment du contact avec

la surface demeure élevée. Un effort de modélisation et d'observation est donc à mener avant l'arrivée de la mission à Saturne, de manière à mieux cerner les vents zonaux.

La couverture spatiale permise par la durée de la mission et le nombre important de survols de Titan, la complémentarité de tous les instruments de la sonde Huygens et de Cassini, fourniront une base de données énorme qui permettra une approche globale intégrant la météorologie, la photochimie et les aérosols, pour mieux comprendre le fonctionnement global de ce système complexe qu'est l'atmosphère de Titan. Afin de préparer cette mission et de faciliter son analyse, il était indispensable d'utiliser le temps qui nous sépare de l'arrivée de Cassini-Huygens à Saturne pour mettre au point des outils performants, en particulier pouvant coupler les divers éléments constitutifs du système.

## 1.4 Contribution pour un modèle intégré

L'étude et la modélisation de l'atmosphère de Titan après la mission Voyager s'est développée autour de trois grands axes: la dynamique atmosphérique, la photochimie et les aérosols. Un développement plus approfondi des modélisations de chacun de ces éléments a eu lieu pendant les dix dernières années, permettant de se faire une première idée de leur fonctionnement. Nous détaillerons dans le Chapitre 2 ces récents travaux de modélisation. Ces études ont toutefois montré leurs limites, et la nécessité d'introduire des couplages entre ces éléments s'est faite de plus en plus sentir. En effet, la dynamique atmosphérique transporte les espèces chimiques et les aérosols, tandis que ces deux derniers interagissent avec le rayonnement solaire et infrarouge, influençant la structure thermique et par là même la dynamique. La photochimie gère la composition de l'atmosphère, et donne accès à la fonction source des aérosols, alors que ceux-ci jouent un rôle important sur la répartition du flux ultraviolet dans la basse atmosphère, flux qui est le moteur de la chimie qui s'y déroule. Chaque élément du système atmosphérique est donc lié aux autres et agit sur eux. Afin de regrouper les efforts de modélisation développés en France, et d'avancer dans le sens d'une compréhension plus globale du système atmosphérique de Titan, une collaboration s'est établie entre le C.E.S.R. (Centre d'Etude Spatiale des Rayonnements) pour l'aspect photochimique, le L.M.D. (Laboratoire de Météorologie Dynamique) pour la dynamique atmosphérique et le S.A. (Service d'Aéronomie) pour les modèles d'aérosols. L'objectif est de développer avant 2004 un modèle complet dans lequel ces trois aspects soient couplés.

Le travail de thèse rapporté ici fait partie de la stratégie développée pour l'élaboration de ce modèle. Dans un premier temps, sont développés en parallèle:

- Le couplage de la dynamique atmosphérique avec les aérosols (transport des aérosols par la dynamique, avec rétroaction radiative), dans le cadre d'un modèle de circulation générale à deux dimensions (Rannou *et al.*, 1998 [78]). Le qualificatif de « à deux dimensions » se rapportera toujours à la latitude et à l'altitude.
- La paramétrisation de l'effet de dissipation dû aux ondes transitoires non-axisymétriques qui apparaissent dans le modèle de circulation générale à trois dimensions, mais ne sont pas reproduites quand on se limite — pour des raisons de coût numérique — à deux dimensions (Luz et Hourdin, 1999 [60]).

- Le couplage de la dynamique atmosphérique avec la photochimie: impact du transport sur la distribution des composés dans l’atmosphère, rétroaction par l’effet radiatif de concentrations localement élevées de composés actifs dans le refroidissement de l’atmosphère. C’est ce point qui fait l’objet de ce travail de thèse.

Pour aborder le couplage entre la photochimie et la dynamique atmosphérique, il a tout d’abord fallu construire un modèle de transmission du flux ultraviolet à travers l’atmosphère de Titan. Ce flux représente le principal moteur de la photochimie, et la taille de l’atmosphère (de l’ordre de 1300 km) comparée au rayon de la planète (2575 km) rend peu réaliste la vision plan-parallèle jusque là adoptée dans les modèles photochimiques. Une vision à trois dimensions du champ de rayonnement ultraviolet a donc été développée (Chapitre 3).

Tout au long de ce travail, le schéma chimique a été remis à jour (Chapitre 4). Les limites du modèle photochimique à une dimension ont été démontrées, ainsi que la nécessité d’améliorer la paramétrisation du transport des espèces chimiques afin de comprendre les variations latitudinales observées dans la stratosphère par Voyager (Chapitre 5).

Dans ce but, un modèle photochimique à deux dimensions a été élaboré en prenant en compte le transport des composés par la dynamique atmosphérique telle qu’elle a été simulée par le modèle de circulation générale de Hourdin *et al.* (1995) [39]. Ce nouveau modèle photochimique et ses résultats sont discutés en détail dans le Chapitre 6.

Enfin le couplage a été complété par l’introduction du modèle de photochimie au sein du modèle de circulation générale, en particulier pour évaluer les effets des variations de la composition sur la température, effets potentiellement importants comme l’ont démontré Bézard *et al.*, 1995 [4]. C’est le thème du Chapitre 7.

Une fois les aérosols et la photochimie introduits dans le modèle de circulation générale à deux dimensions, et le problème de la dissipation horizontale maîtrisé, il ne manquera plus à ce modèle qu’une liaison cohérente entre la photochimie et les aérosols, par l’intermédiaire de leur fonction source, pour être prêt à l’analyse de la mission Cassini-Huygens. Nous aurons alors un remarquable outil de simulation de l’atmosphère de Titan, celle-ci ayant certainement en réserve de très nombreuses surprises et questions.

# Chapitre 2

## La modélisation atmosphérique

### Introduction

Le but de ce chapitre est de décrire les divers modèles développés jusqu'à présent pour comprendre le fonctionnement de l'atmosphère de Titan. Ces modèles abordent le problème selon un certain aspect (photochimie, aérosols, circulation générale), mais les couplages restent très peu intégrés, ce qui limite leurs capacités car les interactions sont nombreuses dans ce système complexe. Chacun de ces sous-systèmes nécessitait cependant d'être étudié d'abord en tant que tel, afin de mieux le connaître. Cet historique permettra de poser quelques bases pour mieux aborder les travaux décrits dans les chapitres suivants.

### 2.1 La photochimie

#### 2.1.1 Quelques définitions

##### Flux actinique et photodissociations:

Le flux d'énergie dont un modèle photochimique a besoin est le flux actinique, ou intensité moyenne, en tout point de l'atmosphère. Nous utiliserons plutôt le facteur d'augmentation

$$f(\lambda, z) = \frac{F(\lambda, z)}{F_{\odot}(\lambda)}, \quad (2.1)$$

où  $F(\lambda, z)$  est le flux actinique à l'altitude  $z$  et  $F_{\odot}(\lambda)$  est le flux incident, i.e., le flux solaire reçu à l'orbite de Saturne pour la longueur d'onde  $\lambda$ . Le domaine de longueurs d'onde concerné est essentiellement l'ultraviolet.

Le coefficient de photodissociation, exprimé en  $s^{-1}$ , représente la fraction d'une espèce  $i$  détruite chaque seconde par le rayonnement solaire en un point donné de l'atmosphère. Il est calculé par

$$J_i(z) = \sum_{\lambda} \sigma_i(\lambda) f(\lambda, z) F_{\odot}(\lambda), \quad (2.2)$$

où  $f(\lambda, z)F_{\odot}(\lambda)$  est le flux actinique en ce point (ici, à l'altitude  $z$ ), et  $\sigma_i(\lambda)$  est la section efficace d'absorption de l'espèce considérée, à la longueur d'onde  $\lambda$ . S'il existe plusieurs voies de photodissociation pour une espèce chimique  $i$ , ou pour tenir compte du fait

que tout photon absorbé n'entraîne pas nécessairement la dissociation, on introduit un coefficient appelé rapport de branchement (ou rendement quantique)  $q(\lambda)$ , qui dépend généralement de la longueur d'onde. Les coefficients de photodissociation des différentes réactions  $j$  (pour l'espèce  $i$ ) sont alors calculés par

$$J_i^j(z) = \sum_{\lambda} q_j(\lambda) \sigma_i(\lambda) f(\lambda, z) F_{\odot}(\lambda). \quad (2.3)$$

### Pertes et productions chimiques:

L'évolution de la quantité d'une espèce chimique en un point est régie par la conservation de la matière: si on se place dans une boîte (modèle à zéro dimension), la variation de la densité  $n_i$  de l'espèce  $i$  (nombre de molécules de ce composé par  $\text{cm}^3$  d'air) est donnée par la quantité produite par certaines réactions chimiques ( $R_{\text{prod}}$ :  $A + B \rightarrow I + \dots$ ), moins la quantité détruite par d'autres réactions ( $R_{\text{pertes}}$ :  $C + I \rightarrow \text{produits}$ ) ou par photodissociation, soit:

$$\frac{dn_i}{dt} = P_i - n_i L_i, \quad (2.4)$$

avec

$$P_i = \sum_{R_{\text{prod}}} k n_a n_b, \quad (2.5)$$

taux de production chimique de l'espèce  $i$  (en  $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et

$$n_i L_i = n_i \left( \sum_{R_{\text{pertes}}} k n_c + J_i \right), \quad (2.6)$$

taux de dissociation. La grandeur  $k$  est la constante de la réaction, exprimée en  $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Pour une réaction bimoléculaire,  $k$  ne dépend que de la température ( $T$ ), et peut généralement être approchée par une fonction du type

$$k = \alpha T^{\beta} \exp\left(\frac{\gamma}{T}\right). \quad (2.7)$$

Dans le cas de réactions à trois corps,  $k$  dépend également de la densité totale  $n = \sum n_i$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) et est approchée par

$$k = \frac{k_0 k_{\infty} n}{k_0 n + k_{\infty}}, \quad (2.8)$$

où  $k_0$  (exprimée en  $\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $k_{\infty}$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) représentent respectivement les limites basse et haute pression, toutes deux pouvant prendre la forme donnée par l'équation 2.7.

Dans les modèles photochimiques, on utilise souvent la fraction molaire  $y_i$  plutôt que la densité de l'espèce  $n_i$ . La fraction molaire (ou rapport de mélange) est définie par

$$y_i = \frac{n_i}{n}. \quad (2.9)$$

On écrit donc l'équation de conservation de la matière sous la forme

$$\frac{dy_i}{dt} = \frac{P_i}{n} - y_i L_i, \quad (2.10)$$

avec  $P_i = \sum_{R_{\text{prod}}} k y_a y_b n^2$  et  $L_i = \sum_{R_{\text{pertes}}} k y_c n + J_i$ .

### 2.1.2 Les modèles précédents

L'étude de la photochimie des hydrocarbures s'est développée dans le domaine des atmosphères planétaires du fait de l'observation de méthane dans les spectres des planètes géantes et de Titan. Un modèle de photochimie à base de méthane a été conçu pour l'étude de l'atmosphère de Jupiter par Strobel (1973) [92], et a ensuite été adapté pour l'atmosphère de Titan (telle qu'elle était envisagée à l'époque) par Strobel (1974) [93]. Le principal résultat était de montrer que cette photochimie pouvait permettre la formation de quantités substantielles d'éthane. Les modèles photochimiques de l'atmosphère de Titan développés jusqu'à présent sont tous des modèles à une dimension, permettant l'étude de la composition en fonction de l'altitude. Ils utilisent des conditions équatoriales afin de pouvoir comparer la composition obtenue à celle déduite des observations Voyager I/IRIS faites dans les régions proches de l'équateur. Toutefois, ils se placent en général dans des conditions de moyenne diurne. L'étude à d'autres latitudes (en particulier pour les hautes latitudes nord, pour lesquelles les observations Voyager révèlent un enrichissement en certains composés, voir Paragraphe 1.2.3) n'a jamais été abordé. Le transport vertical est modélisé par de la diffusion moléculaire (dans la haute atmosphère) et turbulente, avec comme paramètre à ajuster le coefficient  $K_v$ , nommé coefficient de diffusion turbulente (Hunten, 1975 [41]). Suite aux résultats apportés par les observations de Voyager I, Yung *et al.* (1984) [114] ont effectué un très important travail pour élaborer le premier modèle photochimique de l'atmosphère de Titan telle que Voyager nous l'a dévoilée. Ce travail (complété par Yung (1987) [113]) prend en compte de nombreux hydrocarbures et nitriles, ainsi que des composés oxygénés, pour tenter de comprendre la composition stratosphérique observée. Il sert de base à tous les modèles ultérieurs. En effet, ce premier modèle a mis en évidence les cycles chimiques majeurs présents dans l'atmosphère de Titan, même si les abondances reproduites n'étaient pas toutes en accord avec les observations.

Deux modèles ont succédé à Yung *et al.* (1984): Toubanc *et al.* (1995) et Lara *et al.* (1996) [104, 50]. Dans les deux cas, la photochimie a été mise à jour, la principale différence par rapport à leur prédécesseur étant l'emploi d'un nouveau schéma pour la photodissociation du méthane (Mordaunt *et al.*, 1993 [189]). Le modèle de Toubanc *et al.* (1995) a innové principalement sur deux points: d'abord, l'emploi d'un code Monte-Carlo pour calculer le transfert du rayonnement ultraviolet à travers l'atmosphère a permis de modéliser de façon plus réaliste l'interaction du rayonnement avec la couche d'aérosols. Ensuite, l'utilisation d'un schéma de Crank-Nicholson dans la résolution du système d'équations différentielles a amélioré la précision de celle-ci, cette méthode étant précise à l'ordre deux. Le profil du coefficient de diffusion turbulente a été modifié pour ajuster les résultats, en particulier le profil stratosphérique de HCN (observé en millimétrique par Tanguy *et al.*, 1990 [96]). La comparaison aux observations Voyager est globalement satisfaisante, sauf pour  $C_2H_4$ ,  $CH_3C_2H$ ,  $C_4H_2$ ,  $C_2N_2$  et  $CO_2$ . Le modèle de Lara *et al.* (1996) a lui aussi utilisé une méthode de Crank-Nicholson. Son traitement du transfert du rayonnement ultraviolet est beaucoup plus simple. Par contre, un traitement détaillé de la condensation a été introduit, de même qu'une analyse poussée des sources d'atomes d'azote (en particulier la dissociation de  $N_2$  par les rayons cosmiques) et du dépôt de molécules d'eau dans l'atmosphère par ablation de météorites. Une étude comparative de divers profils du coefficient de diffusion turbulente a été réalisée, qui met bien en évidence la difficulté de satisfaire toutes les contraintes observationnelles à l'aide de ce simple coefficient. Là encore, les résultats sont globalement satisfaisants, sauf pour  $CH_3C_2H$  (ce composé est par ailleurs le

seul présentant une différence très importante de niveau stratosphérique entre les modèles de Toublanc *et al.* et de Lara *et al.*) et  $C_4H_2$ , ainsi que pour les nitriles  $HC_3N$  et  $C_2N_2$ . Le cas de  $HC_3N$  est discuté par rapport au profil du coefficient de diffusion turbulente, mais apparaît de toute façon en désaccord avec les observations (le niveau modélisé étant trop élevé). Il faut cependant noter que les fractions molaires de  $H_2$  et de  $C_2H_4$  à 40 km ont été fixées de manière ad-hoc.

Enfin très récemment, Nicholas Smith a effectué un travail de thèse [218] sur la sensibilité des modèles photochimiques de l'atmosphère de Titan aux incertitudes liées à la mauvaise connaissance de certains paramètres chimiques (vitesses de réaction) ou photochimiques (sections efficaces d'absorption, rendements quantiques). Du point de vue du modèle photochimique, ses résultats sont similaires aux modèles précédents, avec des problèmes de même nature: sous-estimation de  $C_2H_4$ , de  $CH_3C_2H$  et de  $C_2N_2$ , sur-estimation de  $C_4H_2$ . Par une approche Monte-Carlo sur la composition dans le cas sans dimension (en un point, pas de transport), il a montré que les incertitudes sur les paramètres photochimiques peuvent affecter la composition stratosphérique de Titan jusqu'à plusieurs ordres de grandeur pour certains corps. Cela montre qu'il faut relativiser la comparaison entre les résultats des modèles et les observations.

## 2.2 Les aérosols

### 2.2.1 Les premiers travaux

Juste avant l'arrivée de Voyager I à Titan, des premiers travaux de modélisation des aérosols ont été réalisés (en particulier Toon *et al.*, 1980 [101]), mais la structure atmosphérique révélée par la mission, ainsi que les nombreuses observations les ont rendus obsolètes. Ils ont toutefois servi de base aux modèles suivants.

Tout d'abord, McKay *et al.* (1989) ont développé un modèle pour la structure thermique de l'atmosphère de Titan [63]. Ce modèle nécessitait de représenter correctement les aérosols, qui sont une source d'opacité importante: à partir d'un petit nombre de paramètres ajustables, un modèle microphysique permet le calcul d'une distribution simple d'aérosols sphériques (rayon et densité en fonction de l'altitude). Ces paramètres sont l'altitude et le taux total de production des aérosols, ainsi que le rayon de charge et les coefficients d'absorption dans le visible et l'infrarouge. Ils sont contraints par les observations, essentiellement par l'albedo géométrique visible et infrarouge (Neff *et al.*, 1984 [69]). En effet, la région 0,3-0,6  $\mu m$  est une fenêtre du méthane dont l'albedo est essentiellement contrôlé par la diffusion par les aérosols. Elle permet donc de contraindre les propriétés optiques de ces particules. De même, la région entre 0,7 et 1  $\mu m$  est à la fois gérée par les bandes d'absorption du méthane, mais également par la diffusion des aérosols, ce qui permet, par étude du contraste des bandes d'absorption, de contraindre la distribution des aérosols (en relation avec la distribution verticale du méthane). Le modèle microphysique considère des particules sphériques, qui évoluent par coagulation et sédimentation, avec l'hypothèse simplificatrice d'un seul rayon par altitude. Les paramètres optiques obtenus pour ces particules sont très proches de ceux des tholins expérimentaux (Khare *et al.*, 1984 [46]), et le taux de production déterminé est de l'ordre de  $1,2 \times 10^{-14} \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . Ce premier modèle décrivant les aérosols a permis à cet article (McKay *et al.*, 1989 [63]) de proposer

une interprétation cohérente de la structure thermique de l'atmosphère de Titan.

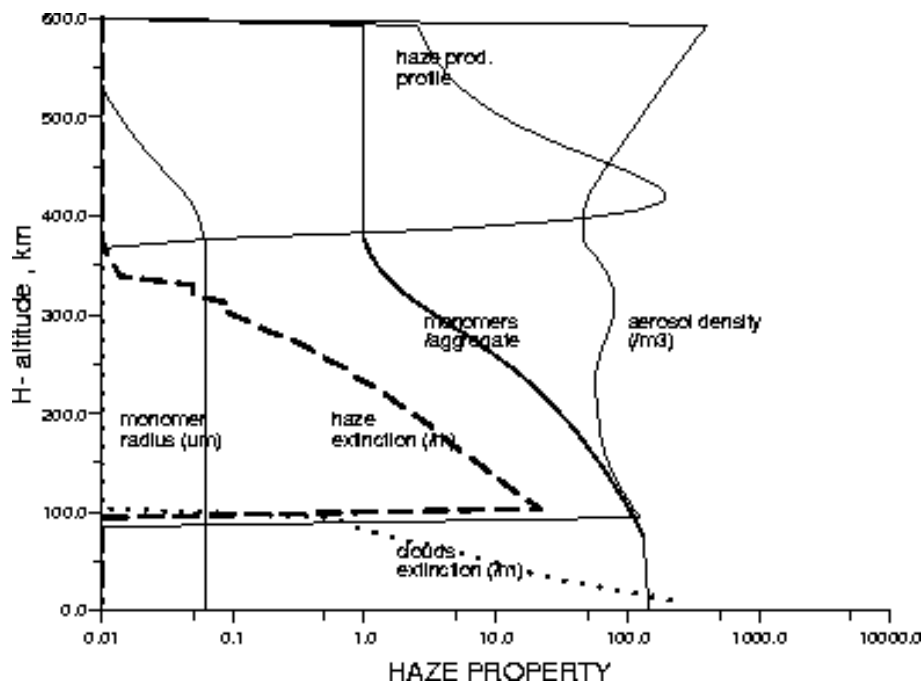
Pour tenter de comprendre les nombreuses incohérences entre les caractéristiques des aérosols déduites des différents jeux de données observationnelles (polarimétrie: Tomasko et Smith, 1982; West *et al.*, 1983 [98, 109]; observations à grands angles de phase: Rages *et al.*, 1983 [75]), ainsi que les caractéristiques de la couche détachée (en particulier son inhomogénéité spatiale), Toon *et al.* (1992) [100] ont développé un modèle prenant en compte des particules sphériques de rayons allant de 13 Å à 3 µm, suivies en fonction de l'altitude par un modèle microphysique prenant en compte la coagulation, la sédimentation, mais également le transport par diffusion turbulente verticale et éventuellement le transport par des vents verticaux dans certaines régions (en particulier pour des altitudes comprises entre 330 et 420 km). Les études de sensibilité autour de certains paramètres (taux de production des aérosols en fonction de l'altitude, profil du coefficient de diffusion turbulente verticale, vitesse du vent vertical) ont permis d'explorer les capacités de ce modèle à reproduire les observations diverses. Si ce modèle montre que les aérosols peuvent répondre à la dynamique atmosphérique, il reconnaît toutefois ses limites: une étude à deux dimensions est indispensable pour explorer plus avant l'impact de la dynamique sur la distribution des particules. Une première étude dans ce sens a été réalisée par Hutzell *et al.* en 1996 [44] (voir plus loin: le développement des couplages).

### 2.2.2 Les aérosols fractals

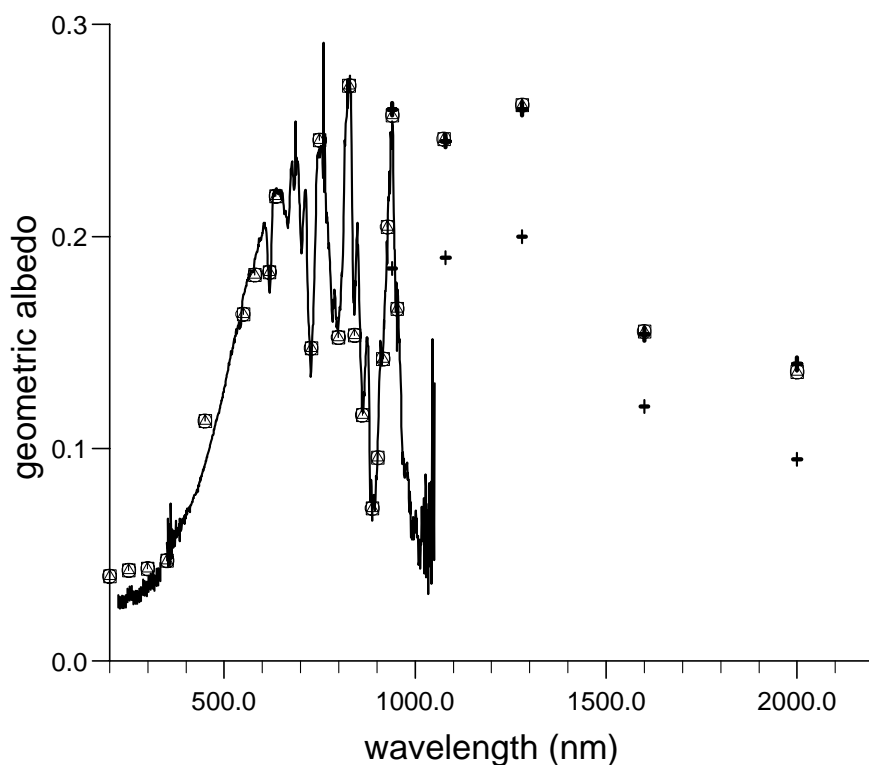
West et Smith (1991) [110] ont pour la première fois évoqué la possibilité que la structure des aérosols dans l'atmosphère de Titan soit irrégulière, telle qu'elle est observée expérimentalement (voir par exemple Bar-Nun *et al.*, 1988 [3]). Ces auteurs ont alors avancé les idées de dimension fractale des agrégats constituant ces aérosols. Michel Cabane et ses collaborateurs ont développé la modélisation microphysique de l'évolution de ces particules fractales (Cabane *et al.*, 1992, 1993 [7, 8]). Cette évolution consiste en deux phases: dans une première étape, de nombreuses petites particules de tailles très diverses s'aggrègent dans une zone de production photochimique de macromolécules. Cette coagulation est similaire à celle décrite par les modèles de gouttes, où les particules croissent en conservant une forme sphérique. Lorsque ces particules atteignent une taille qui leur permet de sortir de la zone de production par sédimentation, la seconde étape commence. Ces monomères, tous de taille similaire, s'aggrègent alors selon un autre mode de coagulation, formant des agrégats de plus en plus gros au fur et à mesure de leur descente dans l'atmosphère. Pour les comparaisons aux observations, on considère toujours une taille caractéristique pour les particules. Or du fait de la structure de ces agrégats, celle-ci dépend du phénomène physique concerné. Ainsi, pour des observations de polarimétrie, la taille des monomères est à prendre en compte, alors que pour les observations de la diffusion à grands angles de phase, c'est le rayon effectif (lié à la surface de la particule) qui entre en jeu. Cette structure a pour la première fois permis de réconcilier un grand nombre d'observations avec le modèle théorique.

Le modèle de microphysique développé par Cabane *et al.* (1992, 1993) [7, 8] a été complété par les travaux de Pascal Rannou et collaborateurs (Rannou *et al.*, 1995, 1997, 1999 [77, 76, 79]): par le développement du calcul des propriétés optiques de ces particules fractales, ces auteurs peuvent calculer et comparer aux observations l'albedo géométrique et la diffusion à grands angles de phase pour les distributions issues du modèle d'aéro-





**Figure 2.1** – Modèle de la couche principale d’aérosols, permettant le meilleur accord avec les données d’albedo géométrique (voir Fig. 2.2) (P. Rannou, communication personnelle).



**Figure 2.2** – Comparaison entre l’albedo géométrique modélisé (symbole carré) et les observations: trait continu [14, 69] et signes + (Coustenis et al., 1995 [20], concernant la surface de Titan), épais pour la face « brillante » de Titan, fins pour la face « sombre » qui peut être modélisée en prenant d’autres valeurs de l’albedo de surface en infrarouge (P. Rannou, communication personnelle. Voir aussi McKay et al., 2000 [65]).

sols fractals. L'ensemble de ces contraintes peut être satisfait par le modèle, avec comme paramètres nominaux une dimension fractale de l'ordre de deux pour les agrégats, et une zone de production située entre 350 et 400 km (correspondant à un rayon des monomères de l'ordre de  $0,066 \mu\text{m}$ ). A partir de la structure de la couche d'aérosols présentée Figure 2.1, le modèle d'aérosols fractals permet de bien retrouver l'albedo géométrique observé (Figure 2.2), à condition que la couche principale ne s'étende qu'au-dessus de 100 km d'altitude, et qu'il y ait dans la stratosphère soit des nuages, soit une autre couche basse d'aérosols (P. Rannou, communication personnelle). Ces résultats ne sont que préliminaires et demandent à être validés, en particulier en étudiant la relation entre les sources photochimiques et la microphysique des aérosols.

Afin de mieux définir les propriétés nécessaires pour les instruments optiques de Huygens, Tomasko *et al.*(1997) [99] ont également développé deux modèles de la couche principale d'aérosols. Le premier décrit des aérosols sphériques tandis que le second utilise une description de type fractale. Pour les deux modèles, une fonction de production est donnée vers 300-500 km d'altitude, paramétrée par le taux de production des aérosols, puis les particules évoluent par coagulation et sédimentation (ces mécanismes dépendant du modèle). Les différents types d'observations disponibles sont utilisées pour contraindre les paramètres des modèles. Comme vu précédemment (voir Figure 2.1), afin de reproduire certaines bandes du méthane formées à très basses altitudes, il est nécessaire de considérer une altitude au-dessous de laquelle les aérosols sont éliminés (par des précipitations?), et des nuages troposphériques optiquement minces. Pour le modèle fractal, cette altitude est de 88 km, ce qui est cohérent avec les travaux de Pascal Rannou. Le modèle sphérique souffre du problème souvent associé à ce type de description: il ne peut rendre compte à la fois de la forte polarisation linéaire à  $90^\circ$  d'angle de phase et du degré élevé de diffusion vers l'avant observés sur Titan. Le modèle d'aérosols fractals reproduit par contre bien toutes les données et permet à Tomasko *et al.*(1997) d'estimer les flux ascendant et descendant en fonction de la longueur d'onde et de l'altitude, comme support de travail pour évaluer les performances attendues des instruments de Huygens.

Enfin, en s'appuyant sur les observations, sur les simulations de laboratoire et sur les modèles microphysiques, McKay *et al.*(2000) [65] présentent une revue des connaissances actuelles sur les aérosols et les nuages de Titan, et discutent les relations entre les structures thermique et dynamique, les aérosols et les nuages stratosphériques et troposphériques.

## 2.3 La circulation générale

A partir des modèles de circulation générale développés pour la Terre, des versions ont été élaborées pour pouvoir s'adapter aux autres planètes de type tellurique (atmosphère mince à la surface d'un corps sans source interne, en équilibre hydrostatique). Ce fut le thème de la thèse de Frédéric Hourdin, où sont présentés des modèles pour Mars et pour Titan [36]. Hourdin *et al.* (1992) [38] propose la première simulation satisfaisante du phénomène de super-rotation atmosphérique, dans le cas de Titan. Afin de mener à bien ce type d'expérimentation numérique, le suivi de la distribution du moment cinétique dans l'atmosphère est un point crucial. La super-rotation se développe grâce au transport du moment cinétique par une cellule atmosphérique de Hadley, ainsi que par des ondes transitoires horizontales quasi-barotropiques. Les conditions pour le développement d'une

telle circulation ont aussi été étudiées par Del Genio *et al.* (1993, 1996) [24, 23]. Ce type de circulation semble apparaître pour des planètes ayant une vitesse de rotation faible, ce qui est le cas de Titan (16 jours terrestres) et de Vénus (243 jours), et possédant une structure atmosphérique radiativement stable.

Le modèle de circulation générale (GCM) de Titan qui sert de base aux travaux de cette thèse est développé dans Hourdin *et al.*, 1995 [39]. Ce GCM résout à trois dimensions les équations primitives de la météorologie (représentées en différences finies), avec dissipation horizontale à l'échelle sous-maille et mélange turbulent vertical. Le transfert radiatif est adapté du modèle de McKay *et al.* (1989) [63]. Pour cette étude purement dynamique, les sources d'opacité que sont les aérosols et les gaz de l'atmosphère sont fixes et uniformes en latitude. La circulation obtenue présente les caractéristiques suivantes: une super-rotation stratosphérique avec des vents progrades de l'ordre de  $100 \text{ m.s}^{-1}$  vers 1 mbar et une circulation méridienne correspondant à une cellule de Hadley pôle à pôle au solstice, avec ascendance dans l'hémisphère d'été et subsidence en hiver, cette cellule s'inversant aux alentours de l'équinoxe. La structure thermique est semblable à celle observée (Lellouch *et al.*, 1989 [52]), mais les variations latitudinales sont plus faibles que ne l'indiquent les observations (Flasar et Conrath, 1990; Coustenis et Bézard, 1995 [28, 15]). Des perturbations quasi-barotropiques sont visibles dans la basse stratosphère et jouent un rôle très important dans le maintien de la super-rotation équatoriale, par un transport de moment cinétique vers l'équateur. Le modèle à trois dimensions est très lourd du point de vue du temps de calcul et il est nécessaire pour pouvoir développer les modèles couplés (avec les aérosols et la photochimie) d'en faire une version à deux dimensions seulement. Celle-ci ne peut reproduire les ondes transitoires horizontales, qui doivent donc être paramétrées. Ces ondes doivent également jouer un rôle dans le transport des aérosols et des espèces chimiques.

Récemment, Tokano *et al.* (1999) [97] ont développé un autre modèle de circulation générale de l'atmosphère de Titan, à trois dimensions. Celui-ci inclut le transport de traceurs pour l'étude des aérosols, sans coupler cette étude dynamique à un modèle de microphysique, et sans rétroaction sur le transfert radiatif. Toutefois, deux types de simulations ont été conduites: dans des conditions d'opacité uniforme (ce qui était le cas pour Hourdin *et al.*, 1995), mais également dans des conditions asymétriques pour l'opacité, afin de simuler les effets saisonniers sur la composition de l'atmosphère et la répartition des aérosols. Les résultats montrent une faible circulation zonale, ce qui est en contradiction avec les modèles précédents et les observations. Cette caractéristique est corrélée à une circulation méridienne excessive. Dans les conditions d'opacité uniforme, la circulation obtenue est qualitativement semblable aux résultats de Hourdin *et al.*, avec un renversement de la cellule de Hadley autour de l'équinoxe. Cependant, dans la haute stratosphère, le sens de circulation de la cellule est inversé (cellule thermique indirecte). Pour les simulations avec opacité asymétrique, le principal résultat est un décalage temporel du renversement: celui-ci se fait sur une durée plus courte, une demi-saison après l'équinoxe. Ce modèle montre donc l'importance que doivent avoir les couplages entre dynamique atmosphérique, microphysique des aérosols et photochimie.

### Développement des couplages

Ces dernières années, des études préliminaires ont exploré les différents couplages: Bézard *et al.* (1995) [4] ont cherché à quantifier l'impact des variations latitudinales d'opacité (espèces gazeuses, aérosols) sur les variations latitudinales observées de la température. Ces auteurs montrent que l'augmentation des opacités dans le visible et l'infrarouge doit certainement jouer un rôle dans l'assymétrie observée dans la distribution des températures stratosphériques à l'équinoxe. D'autre part, Hutzell *et al.* (1996) [44] ont développé un modèle microphysique à deux dimensions pour étudier l'effet du transport par les vents sur la distribution des aérosols et les grandeurs observables comme l'albedo ou la réflectivité de Titan. L'évolution des distributions d'aérosols sphériques de 3,5 nm à 3  $\mu$ m de rayon est suivie en prenant en compte la coagulation, la sédimentation, la diffusion turbulente, ainsi que le transport par des champs de vents prescrits. Deux circulations ont été étudiées. D'abord, une distribution théorique simulant une cellule de Hadley pôle à pôle dont l'intensité est maximale à l'équinoxe (avec ascendance dans l'hémisphère printanier), puis décroît jusqu'à s'éteindre au solstice, avant de croître à nouveau en sens inverse jusqu'à l'équinoxe suivant. La seconde circulation utilisée est celle du GCM de Hourdin *et al.*, 1995 [39]. Ces travaux concluent que le transport des aérosols par les vents peut produire des variations temporelles de l'albedo du même ordre de grandeur que celles observées, contrairement à une simple variation de leur taux de production. Bien que les résultats ne soient pas complètement concluants pour ce qui est des comparaisons aux observations, et bien qu'il n'explore que l'effet de la dynamique sur les aérosols sans rétroaction, ce modèle marque une première tentative dans le domaine du couplage entre microphysique et dynamique atmosphérique.

Le projet dans lequel s'inscrit cette thèse prévoit le développement de couplages à partir du modèle de circulation générale du L.M.D.: couplage entre GCM et microphysique des aérosols d'une part (Pascal Rannou [78]), couplage entre GCM et composition chimique d'autre part (cette thèse). Le modèle complet que nous espérons livrer pour l'arrivée de Cassini-Huygens à Titan n'en est toutefois qu'à ses débuts.



# Chapitre 3

## Le flux ultraviolet

### 3.1 Atmosphère et rayonnement ultraviolet

Le moteur de la photochimie très riche qui a lieu dans l'atmosphère de Titan est le flux ultraviolet reçu du soleil. Afin de pouvoir modéliser correctement les équilibres à tous les niveaux dans l'atmosphère, il est nécessaire de connaître ce flux de façon suffisamment précise en tout point. Ce chapitre est consacré à la modélisation de l'interaction entre les diverses composantes de l'atmosphère et le rayonnement solaire, dans la gamme de longueurs d'onde des photons provoquant la dissociation des molécules. Les modèles utilisés au cours de ce travail sont fondés sur une méthode Monte Carlo qui permet une prise en compte complète de la diffusion. Les longueurs d'onde vont de 10 nm à 310 nm, par pas de 5 nm. Cette résolution relativement grossière comparée aux variations rapides de certaines sections efficaces d'absorption est rendue nécessaire par le coût numérique de cette méthode. Dans un autre modèle photochimique, Lara *et al.* (1996) [50] ont utilisé une résolution beaucoup plus importante (0,2 nm), mais sans traiter la diffusion. La comparaison entre les coefficients de photodissociation calculés par ce modèle et ceux calculés par Toubanc *et al.* (1995) [104] semble montrer une forte influence du traitement de la diffusion sur les longueurs d'onde pénétrant profondément dans l'atmosphère. Par contre, il est difficile d'évaluer correctement l'influence de la résolution en longueurs d'onde.

Au regard du flux ultraviolet, l'atmosphère peut être décomposée en trois éléments: les gaz majoritaires ( $N_2$ ,  $CH_4$ ), les espèces minoritaires ( $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $HCN$ , etc...) et les aérosols, dont nous verrons successivement le rôle dans les paragraphes suivants.

#### 3.1.1 Absorption par la phase gazeuse

Les sections efficaces d'absorption dans l'ultraviolet des diverses espèces constituant la phase gazeuse de l'atmosphère ont été prises dans la littérature, les références étant regroupées dans le Tableau 4.2 du chapitre 4. Elles ont été moyennées sur des canaux de 5 nm.

L'absorption se fait selon la loi de Beer-Lambert

$$\frac{I(\lambda, l)}{I_0(\lambda)} = \prod_i \exp \left[ - \int_0^l \sigma_i(\lambda) n_i dl \right], \quad (3.1)$$

où  $l$  est la distance parcourue lors d'un trajet quelconque de la lumière à travers l'atmosphère,  $I_0(\lambda)$  étant l'intensité lumineuse au départ du trajet et  $I(\lambda, l)$  à la sortie, pour une longueur d'onde  $\lambda$ ,  $i$  représente une espèce chimique,  $\sigma_i(\lambda)$  est la section efficace d'absorption de l'espèce  $i$  à la longueur d'onde  $\lambda$  et  $n_i$  est la densité de l'espèce  $i$  (nombre de molécules par  $\text{cm}^3$ ) en un point donné du trajet.

$\text{N}_2$  constituant 98% de l'atmosphère, il est l'absorbant quasi-exclusif des longueurs d'onde le concernant, i.e., de 10 à 100 nm. Les bandes d'absorption du méthane ( $\text{CH}_4$ ) vont à des longueurs d'onde plus élevées, ce corps absorbe donc également de façon dominante les longueurs d'onde de 100 à 145 nm. Les énergies plus faibles, peu ou pas absorbées par  $\text{N}_2$  et  $\text{CH}_4$ , pénètrent plus profondément dans l'atmosphère où les composés minoritaires peuvent les absorber.

Pour conclure l'interaction entre la phase gazeuse et l'ultraviolet, le modèle prend en compte la diffusion Rayleigh par les molécules d'azote, avec la section efficace de diffusion (en  $\text{cm}^2$ , avec  $\lambda$  exprimée en nm)

$$\sigma_{\text{N}_2}^{\text{R}} = 4,338 \times 10^{-16} \times \frac{1}{\lambda^4}. \quad (3.2)$$

### 3.1.2 Interaction avec les aérosols

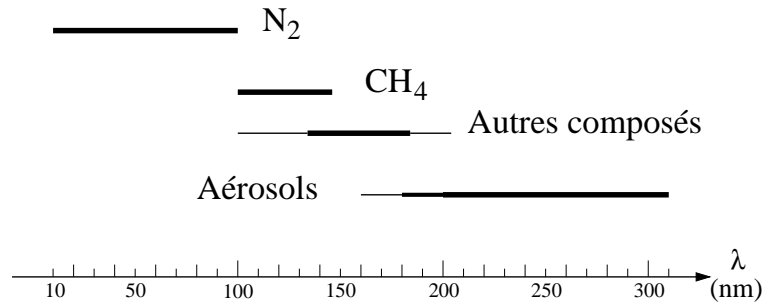
Pour les longueurs d'onde atteignant des altitudes inférieures à 400 km environ, l'interaction avec la couche principale d'aérosols devient prédominante. La modélisation de cette interaction (i.e., absorption et diffusion) dépend du modèle adopté pour la structure des particules (cf. Paragraphe 2.2). Pour des particules sphériques, telles qu'utilisées dans le modèle présenté par Toubanc *et al.* (1995) [104], la théorie de Mie est appliquée pour calculer les propriétés physiques des particules (sections efficaces d'absorption et de diffusion) et leur fonction de phase lors d'une diffusion [103]. La distribution des aérosols est calculée à partir d'un modèle microphysique pour reproduire l'albedo observé entre 200 nm et 1  $\mu\text{m}$  (McKay *et al.*, 1989 [63]). Lorsqu'on prend en compte l'aspect fractal des particules, les travaux de Pascal Rannou et Michel Cabane au Service d'Aéronomie du CNRS, à Jussieu ont conduit à un modèle de la couche principale d'aérosols reproduisant plus complètement l'albedo (voir Figure 2.2). Nous avons utilisé ce modèle pour obtenir les profils d'opacités en fonction de l'altitude, ainsi que la fonction de phase pour la diffusion. Ces profils ont été calculés à 200, 250 et 300 nm, puis interpolés linéairement entre 200 et 250 nm (avec extrapolation jusqu'à 160 nm) et entre 250 et 300 nm (avec extrapolation jusqu'à 310 nm).

Les aérosols participent de manière significative à l'absorption du rayonnement solaire dès 160 nm, et deviennent les acteurs exclusifs à partir de 200 nm. L'influence des différentes composantes de l'atmosphère est résumée dans la Figure 3.1.

## 3.2 Le modèle plan parallèle à une dimension

### 3.2.1 Présentation

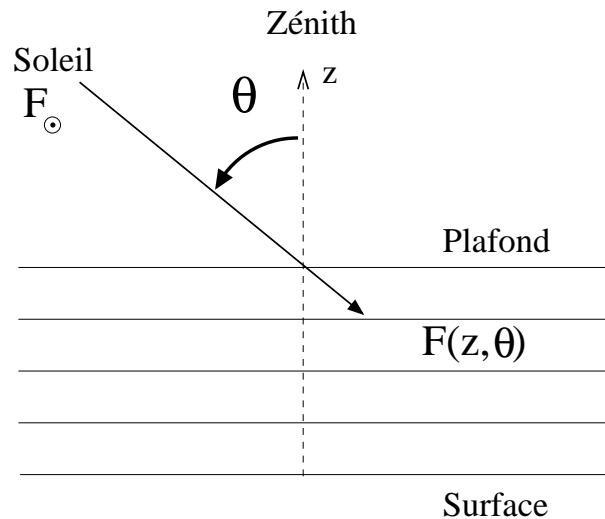
De manière générale, pour obtenir le flux ultraviolet en fonction de l'altitude dans des conditions moyennes, la première approximation faite est celle d'une atmosphère plan



**Figure 3.1** – Gammes d'absorption des différentes composantes de l'atmosphère pour le flux actinique ultraviolet.

parallèle (Figure 3.2). L'angle d'incidence est choisi soit pour une valeur instantanée, soit pour une valeur permettant d'obtenir un flux moyen (à l'équateur sur une journée, sur une année, ou encore en moyenne sur la planète). Afin d'introduire une correction pour tenir compte de la courbure de la planète, ces modèles introduisent la fonction de Chapman, qui modifie la longueur d'un élément de trajet en fonction de l'angle zénithal (Smith et Smith, 1972 [88]).

Le modèle utilisé dans Lara *et al.* (1996) [50] est un modèle analytique, négligeant la diffusion. Les modèles analytiques sont très employés dans la littérature et peuvent prendre en compte une diffusion simple (voir e.g., Michelangeli *et al.*, 1992 [66]). Dominique Toubanc, en développant son modèle photochimique de l'atmosphère de Titan (Toubanc, 1992; Toubanc *et al.*, 1995; Toubanc, 1996 [102, 104, 103]), a introduit une méthode Monte Carlo permettant de tenir compte de manière très réaliste de la diffusion dans la couche d'aérosols. Ce modèle a servi de base au modèle à trois dimensions développé au cours de ce travail et qui est présenté dans la suite de ce chapitre.



**Figure 3.2** – Angle d'incidence zénithal  $\theta$  et flux actinique en approximation plan parallèle. Le terme « plafond » désigne la limite supérieure choisie pour l'atmosphère.



### 3.2.2 Moyennes diurnes et annuelles

Dans les précédents modèles à une dimension de l'atmosphère de Titan (Yung *et al.*, 1984; Toubanc *et al.*, 1995; Lara *et al.*, 1996 [114, 104, 50]), les auteurs utilisent un angle d'incidence zénithal sensé représenter des conditions moyennes annuelles d'éclairement de l'atmosphère à l'équateur. Cet angle est toujours indiqué comme étant  $\langle \theta \rangle = 30^\circ$ , bien que l'origine de cette valeur soit restée, malgré recherches et interrogations, assez mystérieuse. Nous avons voulu avant d'aborder le modèle à trois dimensions mener une étude sur les angles d'incidence moyens diurnes comme annuels.

En un point donné de la limite supérieure de l'atmosphère (que nous appellerons « plafond »), l'angle d'incidence zénithal  $\langle \theta \rangle$  est une fonction de l'angle horaire  $h$  et de la latitude  $\phi$ :

$$\cos \theta(h, \phi, \delta) = \sin \phi \sin \delta + \cos \phi \cos \delta \cos h \quad (3.3)$$

pour  $h \in [-H/2, +H/2]$ , où  $\delta$  est l'angle de déclinaison solaire et  $H$  la durée du jour exprimée en radians,

$$\cos \frac{H}{2} = -\tan \phi \tan \delta. \quad (3.4)$$

Cet angle d'incidence zénithal instantané permet d'obtenir le facteur d'augmentation à un instant donné. La moyenne diurne de ce facteur peut alors être calculée par intégration

$$f_{md}(\lambda, \phi, \delta) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\frac{H}{2}}^{+\frac{H}{2}} f[\lambda, \theta(h, \phi, \delta)] dh, \quad (3.5)$$

où  $md$  signifie moyenne diurne.

Il est toutefois beaucoup plus pratique d'utiliser directement un angle moyen  $\bar{\theta}(\phi, \delta)$  pour calculer le profil moyen du facteur d'augmentation. Pour cela,  $\cos \theta$  est moyenné sur la partie ensoleillée de la journée:

$$\cos \bar{\theta}(\phi, \delta) = \frac{1}{H} \int_{-\frac{H}{2}}^{+\frac{H}{2}} \cos \theta(h, \phi, \delta) dh, \quad (3.6)$$

d'où

$$\cos \bar{\theta}(\phi, \delta) = \sin \phi \sin \delta + \frac{2}{H} \cos \phi \cos \delta \sin \left( \frac{H}{2} \right). \quad (3.7)$$

Cette approximation a déjà été testée dans une étude précédente (Cogley et Borucki, 1976 [11]) et ces auteurs la recommandent pour des longueur d'onde ayant une faible profondeur optique. Nous avons testé la validité de cette approximation dans le cadre de Titan en comparant

$$\bar{f}(\lambda, \phi, \delta) = \frac{H(\phi, \delta)}{2\pi} f[\lambda, \bar{\theta}(\phi, \delta)] \quad (3.8)$$

avec le facteur  $f_{md}(\lambda, \phi, \delta)$  obtenu par intégration de  $f[\lambda, \theta(h, \phi, \delta)]$  (calculé par pas de  $5^\circ$  en  $\theta$ ) avec  $dh = 2^\circ$ .

Pour toutes les longueurs d'onde, les profils de  $f_{md}$  et  $\bar{f}$  sont très proches quelques soient les conditions, avec dans certaines circonstances un léger décalage en altitude d'une dizaine de kilomètres. Ce décalage n'a pas de conséquences notables sur les calculs des modèles de photochimie. En effet, le pas en altitude de ces modèles est d'environ 10 km, et un décalage de quelques pas des zones de production ou de destruction par photoabsorption d'une

espèce chimique n'influence pas significativement le profil de cette espèce. Pour illustrer la similitude entre  $f_{md}$  et  $\bar{f}$ , le Tableau 3.1 présente des taux intégrés de destruction photochimique du méthane (calculés à partir d'un profil moyen de  $\text{CH}_4$ ) pour diverses situations. Les colonnes concernant  $f_{md}$  et  $\bar{f}$  permettent de conclure que l'utilisation de  $\bar{\theta}$  permet d'obtenir une moyenne diurne correcte du facteur d'augmentation.

En ce qui concerne la moyenne annuelle du flux actinique à l'équateur, nous avons recherché quel angle moyen  $\langle \theta \rangle$  pouvait permettre son calcul direct. La procédure est la même que pour les moyennes diurnes: nous comparons la moyenne annuelle calculée par intégration

$$f_{ma}(\lambda) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f_{md}(\lambda, 0, \delta) dL_{\odot}, \quad (3.9)$$

où  $L_{\odot}$  est la longitude solaire et

$$\sin \delta = \sin L_{\odot} \sin \epsilon, \quad (3.10)$$

où  $\epsilon$  est l'obliquité de la planète (26,7° pour le système saturnien), avec

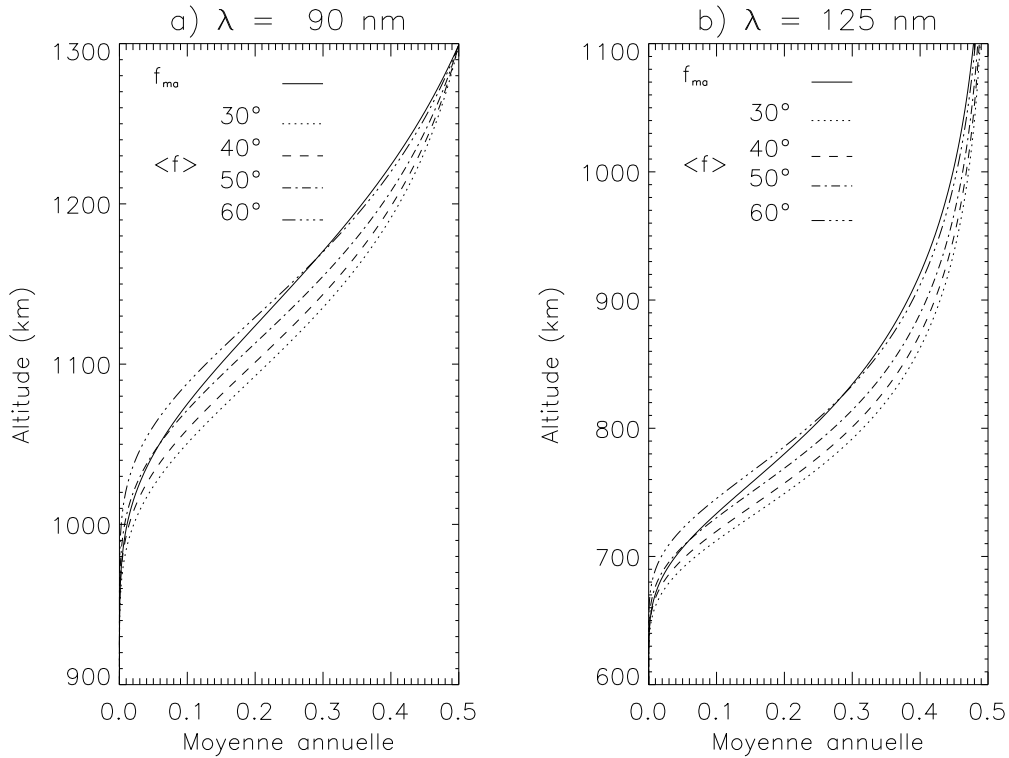
$$\langle f \rangle (\lambda) = \frac{H}{2\pi} f(\lambda, \langle \theta \rangle) = \frac{1}{2} f(\lambda, \langle \theta \rangle) \quad (3.11)$$

calculé pour différentes valeurs de  $\langle \theta \rangle$ . La Figure 3.3 montre cette comparaison pour deux longueurs d'onde, le comportement étant le même pour toutes les valeurs de  $\lambda$ . Aucun angle moyen  $\langle \theta \rangle$  ne semble en mesure de reproduire correctement le profil de  $f_{ma}$  mais un angle compris entre 50° et 60° peut permettre une approximation correcte, sachant que les profils différant d'un maximum de 40 km en altitude, les conséquences sur les calculs photochimiques de la valeur exacte de  $\langle \theta \rangle$  seront faibles. Pour affiner la comparaison, le Tableau 3.1 compare les taux intégrés de destruction photochimique du méthane obtenus avec les profils de  $f_{ma}$  et de  $\langle f \rangle$  pour différentes valeurs de  $\langle \theta \rangle$ . Nous en concluons que pour ces modèles photochimiques à une dimension de l'atmosphère de Titan, l'angle d'incidence moyen annuel à l'équateur à utiliser est  $\langle \theta \rangle = 50^\circ$  à  $55^\circ$ . La comparaison avec des calculs faits grâce au modèle à trois dimensions dont nous allons parler maintenant tend à favoriser  $\langle \theta \rangle = 50^\circ$  (Tableau 3.2).

### 3.3 Le modèle sphérique

#### 3.3.1 De la nécessité d'un modèle à trois dimensions

L'étude des variations de la composition en fonction de la saison et de la latitude met tout de suite en relief un problème lié au modèle plan parallèle: celui-ci n'est pas applicable lorsque la latitude est située au-dessus du cercle polaire, en hiver. En effet dans ce modèle, la colonne d'atmosphère qui est toujours du côté nuit de la planète n'est jamais éclairée et les coefficients de photodissociation sont nuls. Ceci est une bonne approximation lorsque l'épaisseur de l'atmosphère est faible comparée au rayon de la planète, ce qui est le cas de la Terre. Par contre, pour Titan dont le plafond, dans les modèles photochimiques, est situé à environ 1300 km d'altitude (i.e., 1/2 rayon de Titan), cette approximation devient très discutable. Yung (1987) [113] a mis en avant ce problème pour proposer une première explication aux enrichissements importants de nitriles observés par Voyager à 70°N (cf.



**Figure 3.3** – Comparaison entre les profils des facteurs d’augmentation  $f_{ma}$  et  $\langle f \rangle$  obtenus pour différentes valeurs de  $\langle \theta \rangle$  à deux longueurs d’onde particulières: (a)  $\lambda = 90 \text{ nm}$ , dans une bande d’absorption de  $N_2$  et (b)  $\lambda = 125 \text{ nm}$ , canal de  $5 \text{ nm}$  de large contenant Lyman  $\alpha$ .

Paragraphe 1.2.3). La Figure 3.4 illustre les zones de l’atmosphère encore éclairées bien que du côté nuit de la planète, négligées dans les modèles à une dimension, mais qui doivent être prises en compte pour un calcul plus précis des facteurs d’augmentation (en moyenne diurne). Cette prise en compte est indispensable en hiver, pour les latitudes supérieures à environ  $65^\circ$ . Dans le cadre de ce travail, il était donc nécessaire de développer un modèle à trois dimensions pour calculer les flux actiniques en tout point de l’atmosphère.

### 3.3.2 L’atmosphère: caractéristiques et discrétisation

Ce modèle à trois dimensions a été développé selon le même principe que le modèle à une dimension de Dominique Toubanc [104]. Toutefois, le facteur d’augmentation sera évalué en tout point de l’atmosphère. La Figure 3.5 illustre le référentiel spatial choisi ainsi que les notations:  $O$  est le centre de Titan,  $(OZ)$  est l’axe Soleil-Titan et le plan  $(OX, OZ)$  contient l’axe de rotation de la planète. Un point  $M$  de l’atmosphère est repéré par ses coordonnées sphériques  $(R, \alpha, \beta)$ , où  $R$  est la distance  $(O, M)$ ,  $\alpha$ , situé dans le plan  $(OX, OY)$ , varie de  $-\pi$  ( $OX'$ ) à  $\pi$  et  $\beta$ , situé dans le plan  $(OX, OZ)$ , varie de  $-\pi/2$  ( $OZ'$ ) à  $\pi/2$  ( $OZ$ ). L’atmosphère est divisée en demi-cônes par un pas  $\Delta\beta = 10^\circ$ , en demi-plans par un pas  $\Delta\alpha = 10^\circ$  et en sphères séparées de  $\Delta R = 2 \text{ km}$ , de  $R_T = 2575 \text{ km}$  (rayon de Titan) à  $R_A = 3875 \text{ km}$ , plafond choisi pour l’atmosphère. Du fait de la

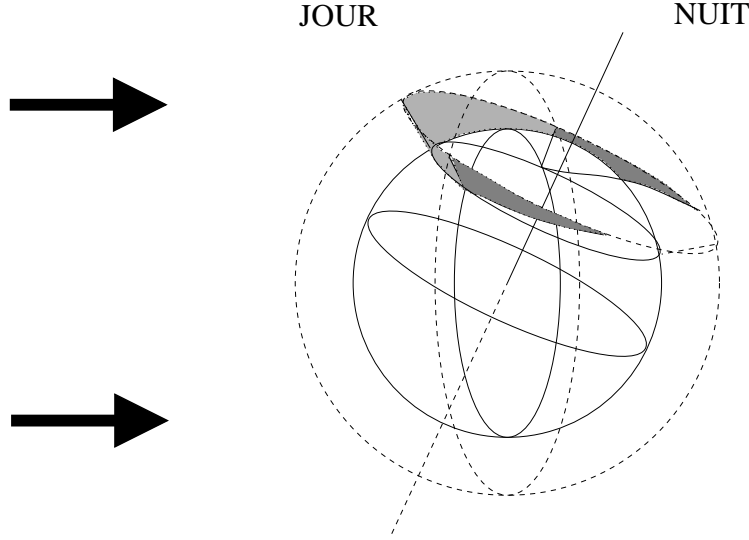
**Tableau 3.1** – *Taux intégrés de photodissociation du méthane dans diverses conditions, comparant  $f_{md}$  et  $\bar{f}$  (moyennes diurnes) ainsi que  $f_{ma}$  et  $\langle f \rangle$  (différentes valeurs de  $\langle \theta \rangle$ ) (moyenne annuelle à l'équateur)*

	$f_{md}$	$\bar{f}$
Equateur, hiver	$2,02 \times 10^9$	$2,03 \times 10^9$
55°N, hiver	$5,60 \times 10^8$	$6,00 \times 10^8$
70°N, hiver	0	0
55°N, printemps	$1,66 \times 10^9$	$1,85 \times 10^9$
30°N, été	$2,45 \times 10^9$	$2,42 \times 10^9$
70°N, été	$2,46 \times 10^9$	$2,43 \times 10^9$
	$f_{ma}$	$\langle f \rangle$
		$\langle \theta \rangle = 50^\circ$ $\langle \theta \rangle = 55^\circ$ $\langle \theta \rangle = 60^\circ$
Equateur, moyenne annuelle	$2,10 \times 10^9$	$2,26 \times 10^9$ $2,02 \times 10^9$ $1,79 \times 10^9$

Les unités sont  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Ces taux de photodissociation ont été calculés avec un profil moyen de  $\text{CH}_4$ .

symétrie de révolution autour de l'axe subsolaire ( $OZ$ ), le facteur d'augmentation  $f$  ne dépend que de  $R$  et de  $\beta$ . Le code Monte Carlo suit la position exacte en  $(R, \alpha, \beta)$  de paquets d'énergie, mais l'intégration selon  $\alpha$  est faite systématiquement pour le calcul de  $f$ .

L'atmosphère est en équilibre hydrostatique, avec le profil de température présenté par la Figure 1.1, page 14. Ce profil est considéré comme uniforme sur toute la planète. Pour la composition de l'atmosphère, plusieurs itérations ont été nécessaires entre le calcul des facteurs d'augmentation moyens utilisés pour calculer les coefficients de photodissociation dans le modèle photochimique à deux dimensions (présenté au Chapitre 6) et la composition résultant de ce modèle. Les résultats finals développés dans cette thèse pour les flux actiniques utilisés et la composition obtenue (cf. Paragraphe 6.4) sont auto-cohérents. Toutefois, il faut préciser que la composition utilisée dans le modèle décrit ici est celle calculée pour l'équateur (qui dépend peu de la saison), prise comme étant uniforme sur l'ensemble de la planète. L'impact des variations saisonnières de la composition sur le flux ultraviolet n'a pas encore été pris en compte. Une série de tests a été réalisée avec une version du modèle photochimique à deux dimensions (Chapitre 6) adaptée pour intégrer une description tridimensionnelle analytique du flux, ce qui permet un couplage entre le flux ultraviolet et la composition. Ce calcul négligeant la diffusion dans la couche d'aérosols, la composition de la basse atmosphère varie par rapport à la référence. Cependant, deux conclusions peuvent être tirées de ces tests: (1) la composition dans la haute atmosphère ne change pas de manière significative; (2) les variations latitudinales dans la basse stratosphère sont également très similaires. Il semble donc que l'approximation faite ici (composition fixe uniforme en latitude) n'ait qu'un impact très modéré sur les résultats du modèle photochimique.



**Figure 3.4** – Dans une atmosphère épaisse, la partie gris clair représente l'éclairement d'une colonne d'atmosphère pris en compte par les modèles plan parallèles (côté jour du terminateur), la partie gris foncé représente l'éclairement négligé qui sera pris en compte par le modèle à trois dimensions.

### 3.3.3 Discrétisation de l'énergie

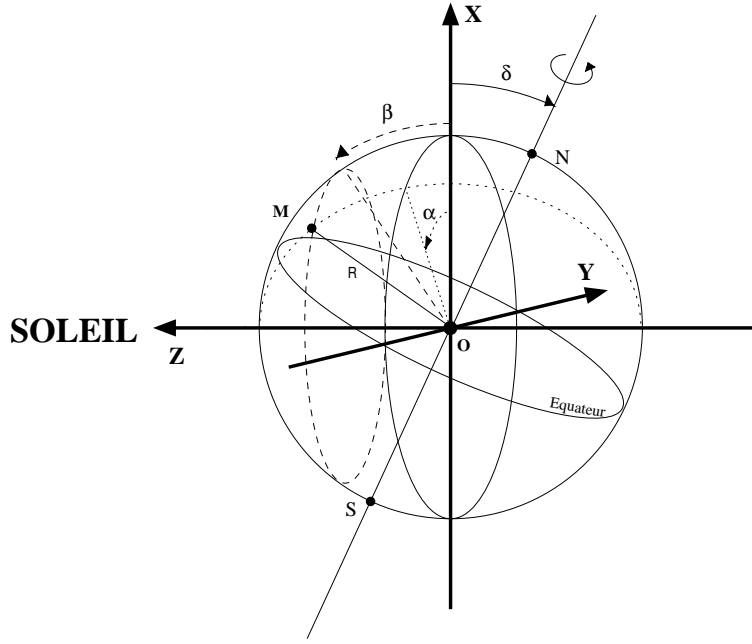
Le principe de ce code Monte Carlo est de diviser le flux incident  $F_{\odot}(\lambda)$  en paquets d'énergie, puis de suivre individuellement ceux-ci, leur faisant subir absorption et diffusion au cours de leur trajet dans l'atmosphère. Le flux actinique est alors évalué dans chaque cellule atmosphérique.

#### Paquets d'énergie à l'entrée dans l'atmosphère

Chaque cellule de la sphère extérieure éclairée par le soleil ( $R = R_A, \beta \in [0, +\pi/2]$ , et  $\alpha = 0$ ) est exposée à  $N_q$  paquets ( $N_q = 1 \times 10^4$  donne une statistique satisfaisante). La position initiale de chaque paquet est décidée aléatoirement sur la surface de la cellule de manière à obtenir une répartition régulière dans le plan perpendiculaire au flux incident. Pour cela,  $\alpha$  est tiré avec une loi de probabilité uniforme entre  $\alpha_1 = 0$  et  $\alpha_2 = 10^\circ$  (du fait de la symétrie de révolution, seule la première tranche en  $\alpha$  est éclairée) mais pour  $\beta$ , c'est  $\sin \beta$  qui doit être tiré uniformément entre  $\sin \beta_1$  et  $\sin \beta_2$  pour obtenir la distribution uniforme souhaitée. Chaque paquet se voit alors allouer un élément de surface perpendiculairement à sa propagation

$$\Delta S = \frac{1}{N_q} \underbrace{(R_A^2 \cos \beta_m \Delta \alpha \Delta \beta)}_{\text{surface de la cellule}} \sin \beta, \quad (3.12)$$

où  $\beta_m$  est l'angle moyen  $(\beta_1 + \beta_2)/2$ , ce qui représente un paquet d'énergie initial  $\Delta E = F_{\odot}(\lambda) \Delta S$ .



**Figure 3.5** – *Référentiel spatial et notations utilisés dans le modèle à trois dimensions de calcul des flux actiniques.*

### Calcul des facteurs d'augmentation

Soit un paquet traversant une cellule quelconque de l'atmosphère. Ayant déjà subi une absorption dans toutes les cellules précédemment traversées, son énergie, toujours répartie sur son élément de surface initial  $\Delta S$ , représente donc un flux  $F = F_{\odot}(\lambda) \exp(-\tau_{\text{abs}})$ , où  $\tau_{\text{abs}}$  est l'opacité antérieure comptée sur le trajet du paquet. La quantité de molécules de section efficace  $\sigma_i$  détruite par ce paquet est (Figure 3.6)

$$dN_i = n_i(L \times \Delta S)\sigma_i F, \quad (3.13)$$

avec  $n_i$  la densité ( $\text{cm}^{-3}$ ) de la molécule considérée et  $L$  la longueur totale du trajet effectué par ce paquet dans la cellule (en tenant compte de la diffusion). Lorsque la somme est effectuée sur tous les paquets traversant la cellule, le nombre total de molécules détruites est

$$dN_i = n_i \sigma_i F_{\odot}(\lambda) \sum_q L_q \Delta S_q \exp[-(\tau_{\text{abs}})_q], \quad (3.14)$$

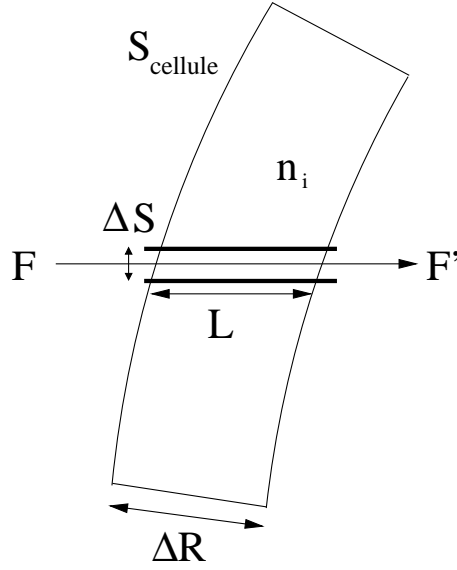
qui s'exprime en terme de coefficients de photodissociation ( $\text{s}^{-1}$ )

$$J_{\lambda}^i = \frac{dN_i}{n_i V} = \frac{\sigma_i F_{\odot}(\lambda)}{S_{\text{cellule}} \Delta R} \sum_q L_q \Delta S_q \exp[-(\tau_{\text{abs}})_q], \quad (3.15)$$

$V = S_{\text{cellule}} \Delta R$  étant le volume de la cellule, d'où

$$f_{\lambda} = \frac{1}{S_{\text{cellule}} \Delta R} \sum_q L_q \Delta S_q \exp[-(\tau_{\text{abs}})_q]. \quad (3.16)$$

Les paquets d'énergie sont suivis par pas de  $\delta L = 0,2 \text{ km}$  lors de leur traversée de l'atmosphère. La bonne marche de ce suivi et du calcul des facteurs  $f$  a été testée avec une



**Figure 3.6** – *Traversée d'une cellule de l'atmosphère par un paquet d'énergie.*

atmosphère transparente et non-diffusante, pour laquelle  $f = 1$  en tout point hors de l'ombre de la planète.

### Absorption

Lorsqu'un paquet sort d'une cellule, son énergie est multipliée par  $\exp(-\delta\tau_{\text{abs}})$ , avec  $\delta\tau_{\text{abs}} = \delta\tau_A + \delta\tau_G$ , opacités en absorption des aérosols fractals et des composés gazeux, respectivement. Pour un parcours d'une longueur totale  $L$ ,

$$\delta\tau_{\text{abs}} = -\frac{L}{\Delta R} \left[ \Delta\tau_A + \int_{r=R}^{R+\Delta R} \sigma_{\text{abs}} n(r) dr \right], \quad (3.17)$$

où  $\Delta$  est une variation entre les distances radiales  $R$  et  $R + \Delta R$  (limites de la cellule),  $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$  est la section efficace moyenne de la phase gazeuse et  $n(r)$  est la densité totale ( $\text{cm}^{-3}$ ) à la distance radiale  $r$ .

### Diffusion

La probabilité qu'un paquet d'énergie d'être diffusé à une profondeur optique  $\tau_{\text{diff}}$  est  $\exp(-\tau_{\text{diff}})$ . La profondeur optique à laquelle une diffusion a lieu est donc choisie de manière aléatoire selon la loi de probabilité exponentielle  $\tau_{\text{max}} = -\ln(1-r)$ , où le nombre aléatoire  $r$  est tiré de manière uniforme entre 0 et 1. L'opacité de diffusion  $\tau_{\text{diff}}$  est remise à zéro après chaque diffusion, et incrémentée à chaque pas du paquet de

$$\delta\tau_{\text{diff}} = \frac{\delta L}{\Delta R} \left[ \Delta\tau_F + \int_{r=R}^{R+\Delta R} \sigma_R n_{\text{N}_2}(r) dr \right], \quad (3.18)$$

où  $\sigma_R$  est la section efficace pour la diffusion Rayleigh par  $\text{N}_2$  et  $\tau_F$  est la profondeur optique pour la diffusion par des aérosols fractals fournie par le modèle de la couche

d'aérosols de Pascal Rannou. Lorsque  $\tau_{\text{diff}} \geq \tau_{\text{max}}$ , une diffusion a lieu et le choix entre la diffusion Rayleigh et la diffusion par les aérosols est effectué aléatoirement en respectant la probabilité  $p_R = \delta\tau_R/(\delta\tau_R + \delta\tau_F)$  pour Rayleigh ( $1 - p_R$  pour les aérosols). La direction du paquet est alors recalculée suivant la fonction de phase du processus intervenant.

Quand un paquet d'énergie atteint le haut de l'atmosphère, il s'échappe et un nouveau paquet entre en scène. Quand il atteint la surface ( $R \leq R_T$ ), on évalue aléatoirement s'il est absorbé ou diffusé. L'albedo de la surface est pris égal à 0,2 pour toutes les longueurs d'onde. S'il est diffusé, la nouvelle direction est calculée avec une probabilité uniforme sur tous les angles solides.

### 3.3.4 Les moyennes diurnes

Ce modèle de transmission du flux ultraviolet permet d'obtenir le flux actinique en tout point de l'atmosphère. A partir de cela, il est nécessaire pour l'utilisation dans les modèles photochimiques d'effectuer des moyennes diurnes et annuelles du facteur d'augmentation. Un point repéré par ses coordonnées  $(R, \phi, h)$  peut également l'être par ses coordonnées  $(R, \alpha, \beta)$  par simple rotation de  $(\pi/2) - \delta$  autour de l'axe  $(OY)$ . Du fait de la symétrie autour de l'axe  $(OZ)$ , seul  $\beta$  doit être déterminé pour obtenir la valeur de  $f$ :

$$\cos \beta = \cos \phi \cos h \cos \delta + \sin \phi \sin \delta. \quad (3.19)$$

Le profil moyen diurne de  $f$  pour la latitude  $\phi$ , à la déclinaison solaire  $\delta$ , peut alors être évaluée par

$$\bar{f}(\lambda, \phi, \delta) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\lambda, \beta) dh. \quad (3.20)$$

Comme dans le cas à une dimension (calcul de  $f_{md}$ ), cette intégrale est calculée par pas de  $2^\circ$  en  $h$ . Pour la moyenne annuelle à l'équateur, on effectue l'intégrale

$$\langle f \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \bar{f}(\delta) dL_\odot. \quad (3.21)$$

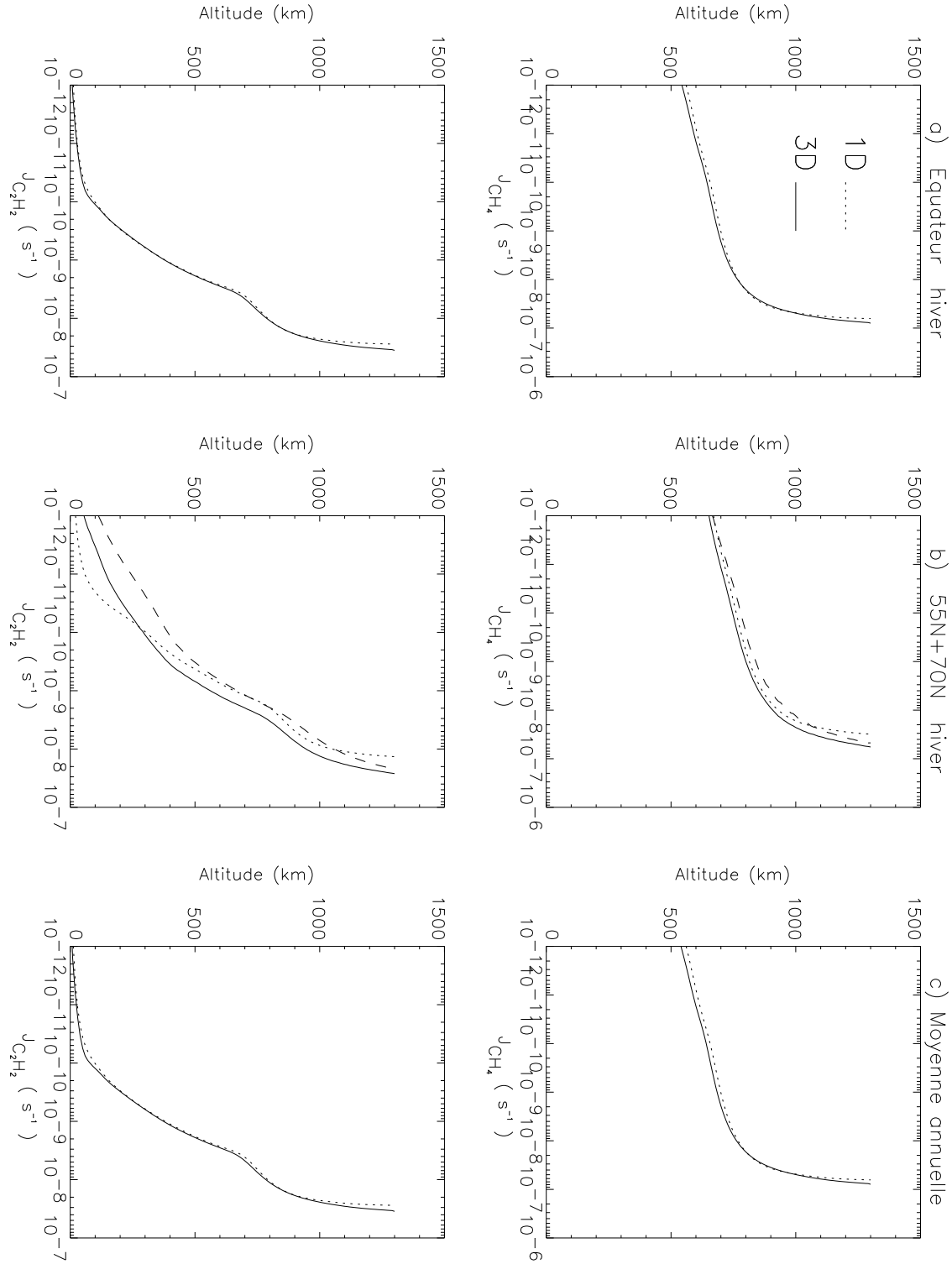
## 3.4 Comparaison entre une et trois dimensions

Afin de comparer les flux actiniques calculés par les modèles à une et à trois dimensions, ce paragraphe sera consacré aux coefficients de photodissociation de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{C}_2\text{H}_2$ , calculés à partir des flux  $\bar{f}(\phi, \delta)$  pour diverses latitudes et saisons, et des flux  $\langle f \rangle$  pour la moyenne annuelle à l'équateur. La Figure 3.7 montre ces coefficients de photodissociation en hiver, pour trois latitudes. A l'équateur et à  $50^\circ\text{N}$ , les coefficients  $J^{1D}$  et  $J^{3D}$  sont comparés, mais pour  $70^\circ\text{N}$ , seuls les coefficients  $J^{3D}$  sont présentés, puisque dans le modèle à une dimension,  $J^{1D} = 0$  (cette latitude étant située dans la nuit polaire). Les taux intégrés de photodissociation du méthane sont également présentés pour comparaison dans le Tableau 3.2.

La différence entre les deux modèles est la plupart du temps de l'ordre, ou inférieure, à 10%, sauf pour les situations de hautes latitudes, en hiver. Afin de mieux représenter ces différences, la Figure 3.8 présente pour  $\text{C}_2\text{H}_2$  le « contraste »  $\alpha(\phi, z)$  défini comme suit:

$$\alpha(\phi, z) = 2 \times \frac{J^{3D}(\phi, z) - J^{1D}(\phi, z)}{J^{3D}(\phi, z) + J^{1D}(\phi, z)}. \quad (3.22)$$





**Figure 3.7** – (a et b) Comparaison entre les profils des coefficients de photodissociation  $J^{1D}$  (pointillés) et  $J^{3D}$  (trait plein) pour  $CH_4$  et  $C_2H_2$ , en hiver, pour trois latitudes. En (b),  $J^{3D}$  pour  $70^\circ N$  est tracé en tirets (dans ces conditions,  $J^{1D} = 0$ ). (c) Comparaison dans le cas d’une moyenne annuelle à l’équateur ( $J^{1D}$  (pointillés) est calculé avec  $\langle \theta \rangle = 50^\circ$ ).

**Tableau 3.2** – *Taux intégrés de photodissociation du méthane dans diverses conditions, comparant  $\bar{f}(3D)$  et  $\bar{f}(1D)$  (moyennes diurnes) ainsi que  $\langle f \rangle(3D)$  et  $\langle f \rangle(1D)$  (différentes valeurs de  $\langle \theta \rangle$ ) (moyenne annuelle à l'équateur)*

	$\bar{f}(3D)$	$\bar{f}(1D)$
Equateur, hiver	$2,15 \times 10^9$	$2,03 \times 10^9$
55°N, hiver	$8,11 \times 10^8$	$6,00 \times 10^8$
70°N, hiver	$5,92 \times 10^8$	0
55°N, printemps	$1,96 \times 10^9$	$1,85 \times 10^9$
30°N, été	$2,56 \times 10^9$	$2,42 \times 10^9$
70°N, été	$2,61 \times 10^9$	$2,43 \times 10^9$
	$\langle f \rangle(3D)$	$\langle f \rangle(1D)$
		$\langle \theta \rangle = 50^\circ$ $\langle \theta \rangle = 55^\circ$ $\langle \theta \rangle = 60^\circ$
Equateur, moyenne annuelle	$2,27 \times 10^9$	$2,26 \times 10^9$ $2,02 \times 10^9$ $1,79 \times 10^9$

Les unités sont  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Ces taux de photodissociation ont été calculés avec un profil moyen de  $\text{CH}_4$ .

La zone d'un gris intermédiaire ( $\alpha \in [-0,2; 0,2]$ ) correspond à une différence entre les coefficients calculés par les deux modèles inférieure à 20%. Cette différence est essentiellement due à la contribution dans la moyenne des flux actiniques provenant de l'hémisphère nocturne. En effet, dans le modèle à une dimension, la moyenne est faite uniquement entre  $h = -H/2$  et  $h = +H/2$  et les contributions du côté nuit sont négligées. Cette approximation explique les valeurs élevées du contraste pour les hautes latitudes situées en hiver et les hautes altitudes. L'utilisation du modèle à trois dimensions devient incontournable dans le cas de latitudes situées au-dessus du cercle polaire ( $63,3^\circ$ ): les coefficients de photodissociation  $J^{1D}$  sont nuls quand  $H = 0$  en hiver, alors que les coefficients  $J^{3D}$  restent du même ordre de grandeur que ceux des latitudes un peu plus faibles.

On peut constater sur la Figure 3.8 que le modèle à une dimension donne également une mauvaise approximation des flux actiniques dans la basse atmosphère ( $z < 200 \text{ km}$ ). Dans le cas des hautes latitudes, aux altitudes se situant dans la couche d'aérosols, le chemin parcouru par la lumière à travers ces aérosols peut être beaucoup plus grand que simplement modélisé par la fonction de Chapman. Ceci peut expliquer la surestimation du flux actinique par le modèle à une dimension (Figure 3.8, zones gris sombre). A l'inverse, près du point subsolaire, la contribution essentielle au flux actinique provient du côté jour (c'est d'autant plus vrai que l'on est près de la surface) et le flux arrivant du zénith a une très forte influence. La traversée de la couche d'aérosols par ce dernier peut être mal reproduite par l'introduction d'un angle zénithal moyen et de la fonction de Chapman, conduisant à une sous-estimation du flux par le modèle à une dimension (Figure 3.8, zone gris clair de basse altitude, centrée sur le point subsolaire).

Ces comparaisons montrent donc la nécessité d'employer ce modèle à trois dimensions pour avoir une représentation correcte des flux actiniques à utiliser dans un modèle de photo-

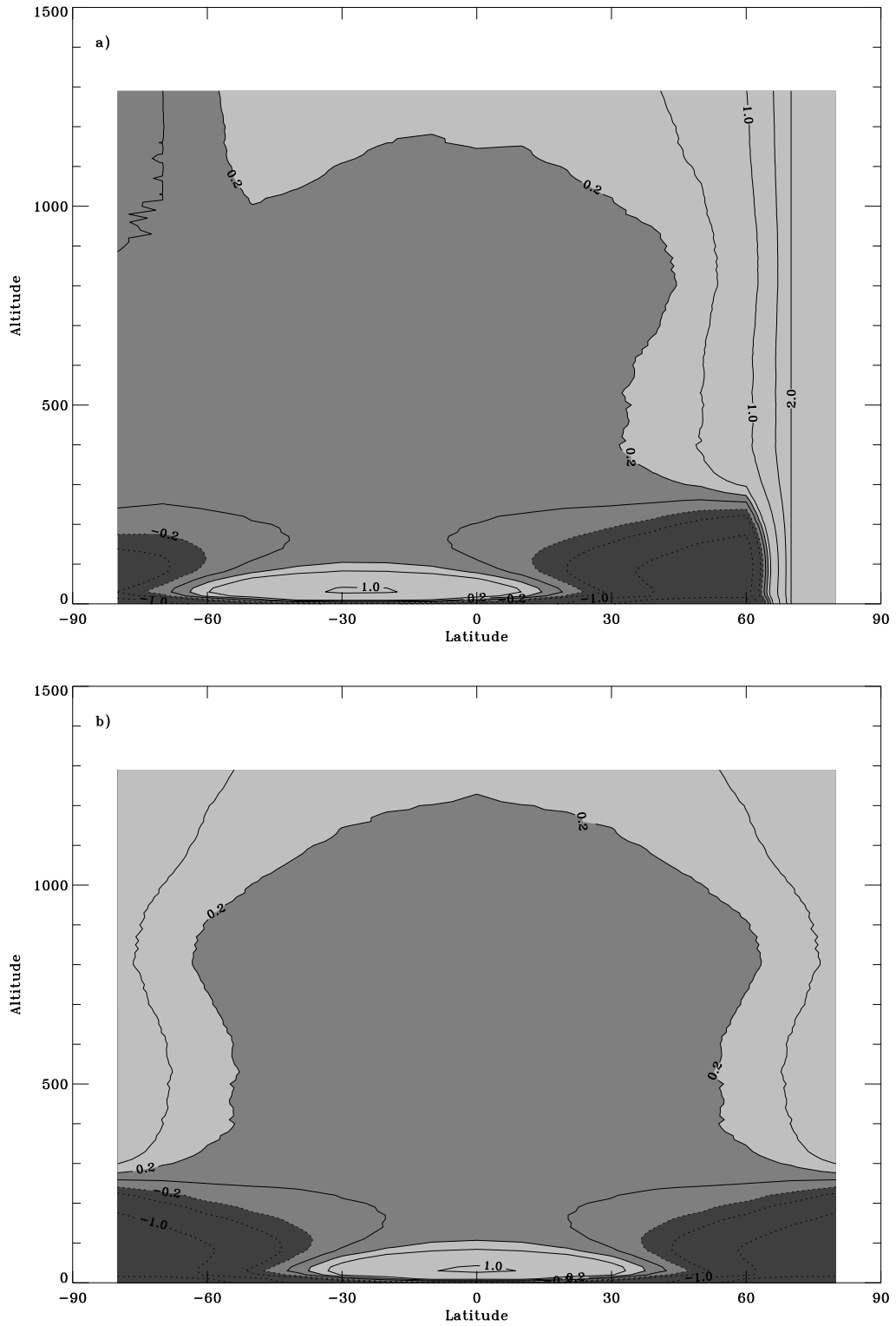


Figure 3.8 – *Contraste  $\alpha$  pour  $C_2H_2$  (a) au solstice d'hiver N et (b) à l'équinoxe.*

chimie à deux dimensions, dont l'intention est de pouvoir reproduire les profils des espèces chimiques à toutes les latitudes et leur évolution au cours de l'année. Les travaux décrits dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication, reproduite en annexe (page 161): **Actinic fluxes in Titan's atmosphere, from one to three dimensions: Application to high-latitude composition**, Sébastien Lebonnois et Dominique Toubanc, *Journal of Geophysical Research*, vol. 104, n° E9, pp. 22025–22034, septembre 1999.



# Chapitre 4

## Le schéma photochimique

### 4.1 Introduction

Ce chapitre décrit le schéma photochimique utilisé dans le modèle. Celui-ci a évolué au cours de la thèse (ajout de réactions, modifications de vitesses, espèces chimiques considérées...) mais nous ne présentons ici que la version finale. Nous discuterons des références utilisées, des choix faits et de leur influence sur les résultats du modèle.

Le premier de ces choix est de s'en tenir aux composants neutres de l'atmosphère. Toute la photochimie des ions a lieu dans la thermosphère: l'ionosphère est située au-dessus de 600 km, avec une densité maximale d'électrons autour de 1000 km [30]. Une étude concernant l'ionosphère de Titan a récemment été publiée (Galand *et al.*, 1999 [30]), pour laquelle Dominique Toubanc a fourni un modèle photochimique incluant les ions. Selon ce modèle, tenir compte des ions ne modifie que peu les concentrations des neutres dans l'atmosphère, et l'influence est surtout ressentie dans la thermosphère, pour laquelle il n'y a que peu de contraintes observationnelles. Le modèle développé dans cette thèse est plus particulièrement ciblé sur la stratosphère, d'où le choix de ne pas inclure les ions.

Le schéma photochimique adopté prend en compte 40 espèces, intervenant dans 284 réactions (photodissociations incluses). Ces espèces sont des hydrocarbures et des nitriles, les composés oxygénés n'ont pas été introduits au cours de cette étude. Les composés contenant plus de 5 atomes (C,N) sont traités comme du matériau organique solide et sont regroupés sous le terme générique « suies ». Le Tableau 4.1 résume les noms des principales molécules citées dans ce chapitre.

Les incertitudes sur les vitesses de réaction, ainsi que sur les rapports de branchement et les sections efficaces des photodissociations tels que présentés dans les tableaux de ce chapitre peuvent être parfois élevées, quand les données expérimentales manquent aux conditions physiques correspondant à l'atmosphère de Titan. Au cours de son travail de thèse [218], Nicholas Smith a étudié l'impact de ces incertitudes sur les fractions molaires des divers composés de l'atmosphère, concluant à une marge parfois très large (des facteurs de l'ordre de 10, voire plus, pour certains corps à certains niveaux de l'atmosphère). Une étude de sensibilité similaire a été effectuée pour la stratosphère de Neptune par Dobrijevic et Parisot, 1998 [25]. Ces études montrent bien qu'en l'absence de données plus précises sur des réactions parfois mal connues, il faut relativiser les résultats des modèles photochimiques et garder à l'esprit, outre les incertitudes sur le schéma chimique

**Tableau 4.1** – Noms et formules chimiques des principaux composés de l’atmosphère de Titan cités dans ce chapitre.

Formule	Nom
$\text{CH}_3$	méthyl
$\text{CH}_4$	méthane
$\text{C}_2\text{H}_2$ : $\text{HC}\equiv\text{CH}$	acétylène
$\text{C}_2\text{H}_3$ : $\text{HC}=\text{CH}_2$	vinyl
$\text{C}_2\text{H}_4$ : $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	éthylène
$\text{C}_2\text{H}_6$	éthane
$\text{C}_3\text{H}_4$ ( $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$ ): $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	méthylacétylène
$\text{C}_3\text{H}_4$ ( $\text{CH}_2\text{CCH}_2$ ): $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$	allène
$\text{C}_3\text{H}_6$ : $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	propène
$\text{C}_3\text{H}_8$	propane
$\text{C}_4\text{H}_2$ : $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	diacétylène
$\text{C}_4\text{H}_4$ : $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$	vinylacétylène
$\text{C}_4\text{H}_6$ : $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,3-butadiène
$\text{HCN}$	acide cyanhydrique
$\text{HC}_3\text{N}$ : $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CN}$	cyanoacétylène
$\text{C}_2\text{N}_2$ : $\text{NC}-\text{CN}$	cyanogène

utilisé, les incertitudes liées aux vitesses de réaction.

## 4.2 Photodissociations

### 4.2.1 Sections efficaces d’absorption

Au cours de la thèse, nous avons essayé de tenir à jour les références utilisées pour les sections efficaces d’absorption (Tableau 4.2). Nous avons, quand cela était possible, tenu compte des valeurs mesurées aux températures correspondant à l’atmosphère de Titan, mais aucune dépendance en température n’a été introduite explicitement dans le modèle. Cette dépendance fait partie des incertitudes sur les vitesses de réaction. Les sections efficaces d’ionisation ont été prises en compte pour le calcul du transfert radiatif ultraviolet, mais ont été séparées pour le modèle photochimique. Dans les deux cas, les données ont été moyennées sur des canaux d’une largeur de 5 nm.

### 4.2.2 Cas du méthane

La photodissociation du méthane est une question dont l’intérêt est important pour la photochimie des atmosphères planétaires de manière générale, ce corps étant très souvent l’une des molécules présentes aux origines de ces atmosphères. Cette photodissociation a lieu pour des longueurs d’onde inférieures à 145 nm, mais la raie Lyman  $\alpha$  (121,6 nm) joue un rôle prépondérant. Les études récentes (Mordaunt *et al.*, 1993; Smith et Raulin, 1999 [189, 220]) ont tenté de mettre en accord les diverses données expérimentales en

**Tableau 4.2** – *Références utilisées pour les sections efficaces d'absorption des composés*

Composé	Références
CH <sub>3</sub>	Parkes <i>et al.</i> (1973) [203]
CH <sub>4</sub>	Hudson (1971), Mount <i>et al.</i> (1977), Samson <i>et al.</i> (1989) [166, 191, 208]
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Cooper <i>et al.</i> (1995a), Smith <i>et al.</i> (1991) [137, 221]
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Cooper <i>et al.</i> (1995b), Zelikoff et Watanabe (1953) [138, 237]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Okabe et Becker (1963), Mount et Moos (1978) [200, 190]
CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	Natayama et Watanabe (1964), Fahr et Nayak (1996), Bénilan (1999, communication personnelle) [192, 144]
CH <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>	Rabalais <i>et al.</i> (1971), Fuke et Schnepf (1979), Bénilan (1999, communication personnelle) [206, 150]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Samson <i>et al.</i> (1962), Fahr et Nayak (1996) [209, 144]
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Okabe et Becker (1963), Calvert et Pitts (1966) [200, 131]
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	Okabe (1981), Fahr et Nayak (1994), Smith <i>et al.</i> (1998) [198, 143, 219]
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	Fahr et Nayak (1996) [144]
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	Fahr et Nayak (1994) [143]
N <sub>2</sub>	Fennelly et Torr (1992) [146]
HCN	Lee (1980), Nuth et Glicker (1982) [179, 196]
HC <sub>3</sub> N	Connors <i>et al.</i> (1974), Bénilan <i>et al.</i> (1994) [136, 121]
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Connors <i>et al.</i> (1974), Bénilan (1998, communication personnelle) [136]

proposant différents schémas pour la photodissociation de CH<sub>4</sub> à Lyman  $\alpha$ . Ces schémas sont présentés dans le Tableau 4.3.

Bien que n'étant pas le plus récent, nous avons continué au cours des travaux présentés dans cette thèse à utiliser le schéma M2. Toutefois, nous avons également testé l'impact de l'utilisation du schéma proposé par Smith et Raulin. Cet impact est limité à la thermosphère. Sa conséquence principale est l'augmentation du flux de production du radical <sup>1</sup>CH<sub>2</sub>. Celui-ci se désexcite ensuite en <sup>3</sup>CH<sub>2</sub> ou réagit avec CH<sub>4</sub> pour former CH<sub>3</sub>. <sup>3</sup>CH<sub>2</sub> réagit avec H pour redonner CH. Globalement, CH<sub>3</sub> n'augmente que légèrement et CH conserve le même niveau. La seule molécule pour laquelle l'effet (augmentation de sa fraction molaire thermosphérique avec le schéma SR) est notable est CH<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>, dont une des sources principales est la réaction entre C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et <sup>1</sup>CH<sub>2</sub> (voir le Paragraphe 4.3.1, où sont

**Tableau 4.3** – *Comparaison entre les différents schémas proposés pour la photodissociation du méthane à Lyman  $\alpha$ : les valeurs indiquées sont les rapports de branchements des diverses voies possibles*

Produits obtenus	Mordaunt <i>et al.</i> , 1993		Smith et Raulin, 1999
	Schéma 1 (M1)	Schéma 2 (M2)	(SR)
CH <sub>3</sub> + H	0,51	0,49	0,41
CH + H <sub>2</sub> + H	0	0,51	0,06
<sup>1</sup> CH <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	0,24	0	0,53
<sup>3</sup> CH <sub>2</sub> + 2 H	0,25	0	0



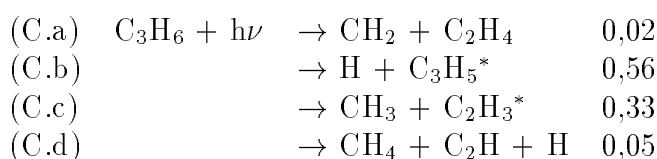
décrits les principaux schémas réactionnels de la thermosphère). L'emploi du schéma M1 a également été testé et a les mêmes conséquences que le schéma SR: enrichissement (plus modeste) en  $^1\text{CH}_2$ , puis en  $\text{CH}_2\text{CCH}_2$ . Une autre étude récente a également démontré que le choix du schéma n'a que peu de conséquences sur la composition de la thermosphère de Titan (Wilson et Atreya, 1999 [111]). Ce constat avait déjà été fait dans le cadre de l'étude d'autres atmosphères (Jupiter: Gladstone *et al.*, 1996 [31]; Neptune: Romani *et al.*, 1993 [81]).

### 4.2.3 Autres corps

La liste des photodissociations est donnée à la fin de ce chapitre, dans le Tableau 4.5. Les rapports de branchements indiqués, quand ils ont pu être déterminés, l'ont été à seulement certaines longueurs d'onde, généralement celles de lampes à vapeurs atomiques (vers Ly  $\alpha$  (Krypton), 147 nm (Xenon), 163 nm (Brome), 174 nm (Azote)...). Nous nous sommes efforcés de prendre en compte les discussions développées dans les diverses références afin de faire pour chaque corps le meilleur choix. Quelques cas délicats sont détaillés ici:

**C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>:** Jackson *et al.* (1991) [171] proposent les rapports de branchement 0,89 et 0,11 pour les voies R15 et R16, respectivement. Ils expliquent également que l'énergie nécessaire à l'isomérisation de l'allène ( $\text{CH}_2\text{CCH}_2$ ) est dépassée lors de l'absorption du photon vers l'état excité, qui se dissocie ensuite. Ils suggèrent ainsi que le mécanisme doit être semblable pour la photodissociation du méthylacétylène ( $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$ ). Seki et Okabe (1992) [214] obtiennent un résultat proche (0,7 pour la voie R17), mais n'évoquent pas la voie R18 et proposent une voie supplémentaire:  $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H} + h\nu \rightarrow \text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$  (0,11). En l'absence de données supplémentaires, nous avons laissé le même comportement pour les deux isomères, mais il apparaît indispensable à l'avenir d'améliorer la connaissance de la photodissociation de ces deux corps.

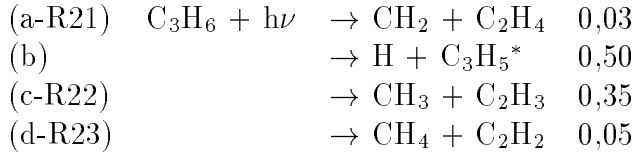
**C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>:** Afin de proposer un schéma cohérent pour la photodissociation du propène, nous avons combiné les résultats de Collin *et al.* (1979) [135] avec la compilation présentée dans Niedzielski *et al.* (1982) [195]. Pour Collin *et al.* (1979), la photodissociation est faite à 163 et 174 nm et les voies discutées sont:



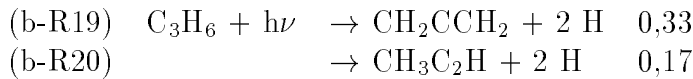
Pour la voie (C.c), ils favorisent la désexcitation de  $\text{C}_2\text{H}_3^*$  en  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$ . Quant à la voie (C.d), ils conservent la possibilité de la remplacer par  $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$ . Ces résultats ont été repris par Niedzielski *et al.* (1982) dans un tableau présentant l'évolution du rapport de branchement de différentes voies en fonction de l'énergie des photons. Ils présentent 4 voies principales:

				Energie (eV)			
				6,7	7,6	8,4	10
(N.a)	$\text{C}_3\text{H}_6 + h\nu$	$\rightarrow \text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$		0,03	0,02	0,04	0,06
(N.b)		$\rightarrow \text{H} + \text{C}_3\text{H}_5^*$		0,41	0,56	> 0,34	> 0,34
(N.c)		$\rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_3$		0,40	0,33	0,27	0,21
(N.d)		$\rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$		0,04	0,05	> 0,03	> 0,05

Au vue de cette dépendance en énergie des rapports de branchement et de ces deux discussions, nous avons adopté comme schéma:

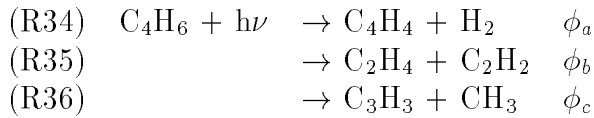


En nous fondant sur Gierczak *et al.* (1988) [152] qui discutent la dissociation de l'état excité de  $\text{C}_3\text{H}_5$  formé lors de la photodissociation du propène, nous avons distingué la formation de l'allène (R19) et du méthylacétylène (R20): à basse pression, le rapport est de 2/3 pour l'allène et 1/3 pour le méthylacétylène, d'où



**C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>:** Pour le vinylacétylène, nous avons introduit les deux voies présentes dans le modèle de Gladstone *et al.* (1996) [31]. Sur ce point également, de nouvelles données seraient les bienvenues.

**C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>:** Comme nous le verrons par la suite, il est essentiellement formé par la dimérisation de  $\text{C}_2\text{H}_3$  (R158), qui donne l'isomère 1,3-butadiène. Seul cet isomère est donc introduit dans le modèle. La photolyse de ce corps a été étudiée par Doecker (1968) [139], mais celui-ci ne recommande aucune valeur pour les rapports de branchement. Toutefois, à partir des données présentées dans cet article et de la discussion, nous avons extrait le jeu de rapports de branchement utilisé. Les voies principales sont



Le Tableau IV de Doecker (1968) permet de déduire les relations suivantes:

$$\begin{aligned}
 \phi(\text{CH}_3) &\sim 2,6 \times \phi(\text{C}_2\text{H}_2) \\
 \phi(\text{C}_2\text{H}_2) &\sim \phi(\text{C}_2\text{H}_4) \\
 \phi(\text{C}_4\text{H}_4) &\sim 0,15 \times \phi(\text{C}_2\text{H}_2)
 \end{aligned}$$

ce qui donne  $\phi_c \sim 2,6 \times \phi_b$ ,  $\phi_a \sim 0,15 \times \phi_b$ , et en supposant  $\phi_a + \phi_b + \phi_c = 1$ , on obtient  $\phi_a = 0,04$ ,  $\phi_b = 0,27$  et  $\phi_c = 0,69$ .

En ce qui concerne la photodissociation de l'azote moléculaire, nous avons adopté comme hypothèse que les atomes d'azote produits dans l'état excité  $\text{N}(^2\text{D})$  sont rapidement désexcités par collision. Nous n'avons donc pris en compte que l'état fondamental  $\text{N}(^4\text{S})$ . Cette simplification n'entraîne pas de différences notables avec les modèles photochimiques antérieurs.

## 4.3 Réactions chimiques

La liste des réactions utilisées dans le modèle est donnée à la fin de ce chapitre, dans le Tableau 4.6. La numérotation inclut les photodissociations (Tableau 4.5). Dans cette liste, nous indiquons les références choisies et les vitesses de réaction correspondantes. Ces vitesses sont exprimées en  $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$  pour les réactions à deux corps et pour le  $k_\infty$  des

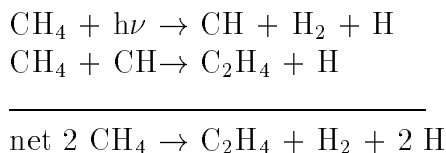
réactions à trois corps, le  $k_0$  étant exprimé en  $\text{cm}^6.\text{s}^{-1}$ . Il faut rappeler que les incertitudes concernant ces vitesses sont importantes, en particulier leur dépendance en température. De même, la nature des produits de certaines réactions peut être mal connue.

Nous présentons dans les paragraphes suivants les schémas réactionnels déduits des résultats obtenus avec cette chimie et le modèle photochimique à deux dimensions présenté dans le Chapitre 6. A partir du profil vertical de la composition équatoriale, nous avons exploré pour chaque corps les principales voies de production et de destruction chimiques. Deux régions sont étudiées: la thermosphère ( $z > 600$  km) où le transport ne joue que peu de rôle, excepté pour quelques corps (tel que l'éthane), et la stratosphère, pour laquelle le transport a une grande importance et qui présente l'intérêt d'avoir été observée par Voyager.

### 4.3.1 Schémas réactionnels: thermosphère

Rappelons que les processus décrits ici ne tiennent compte que de l'atmosphère neutre. Dans cette région, les processus ions-neutres sont également présents. Ils ont surtout pour conséquence une production de  $\text{C}_2\text{H}_2$  plus grande qu'avec les seuls neutres.

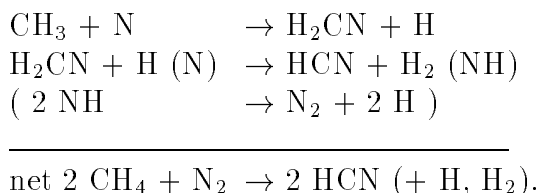
**Photodissociations initiales:** Les composés majoritaires de l'atmosphère sont tout d'abord dissociés par le rayonnement ultraviolet solaire (Figure 4.1-a). Le schéma de dissociation du méthane est indiqué indépendamment du choix fait sur les rapports de branchement (Paragraphe 4.2.2). Les principaux produits synthétisés en premier lieu sont l'éthylène  $\text{C}_2\text{H}_4$



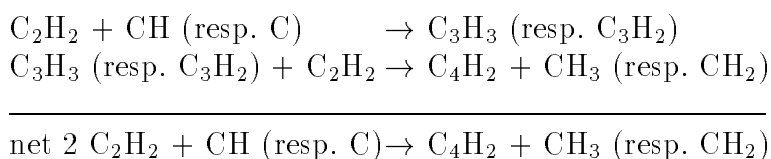
et l'acide cyanhydrique HCN

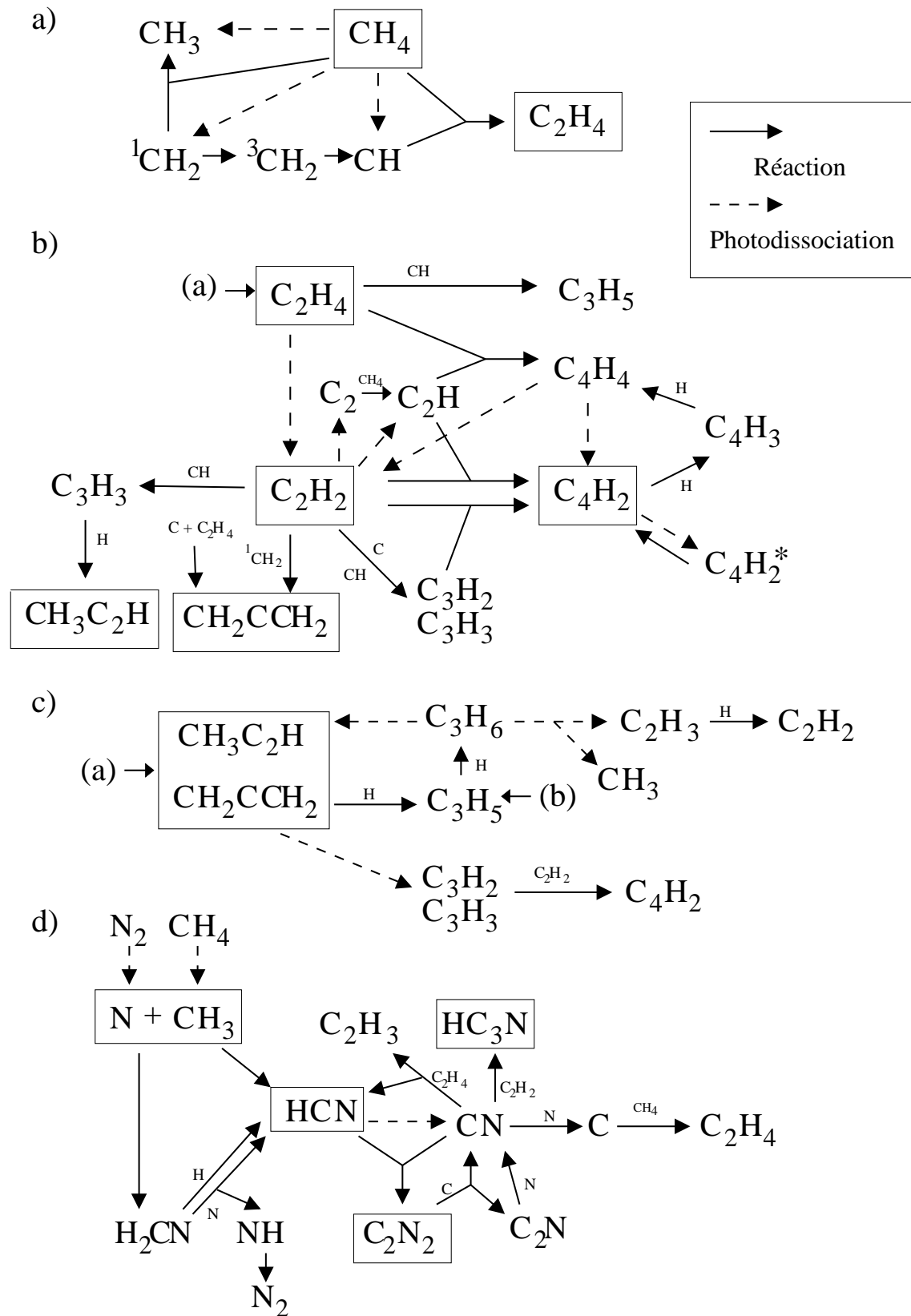


ou

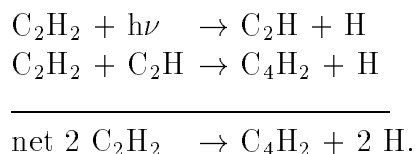


**Enchaînement des hydrocarbures** (Figures 4.1-b et c):  $\text{C}_2\text{H}_4$  est à son tour photodissocié pour donner  $\text{C}_2\text{H}_2$ , qui mène à la formation de  $\text{C}_4\text{H}_2$

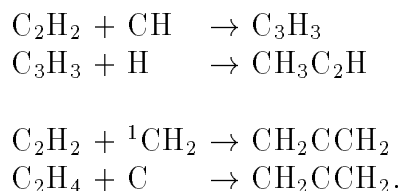


Figure 4.1 – Schémas réactionnels pour la thermosphère de Titan ( $z > 600$  km).

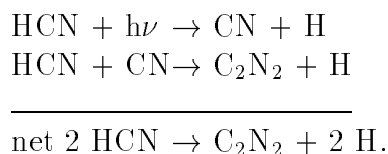
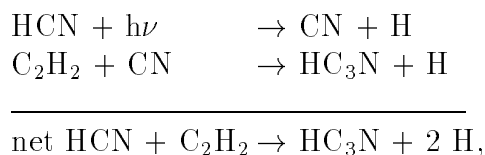
ou



$\text{C}_2\text{H}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$  entraînent aussi la formation des  $\text{C}_3\text{H}_4$ :



**Formation des nitriles** (Figure 4.1-d) à partir de HCN:

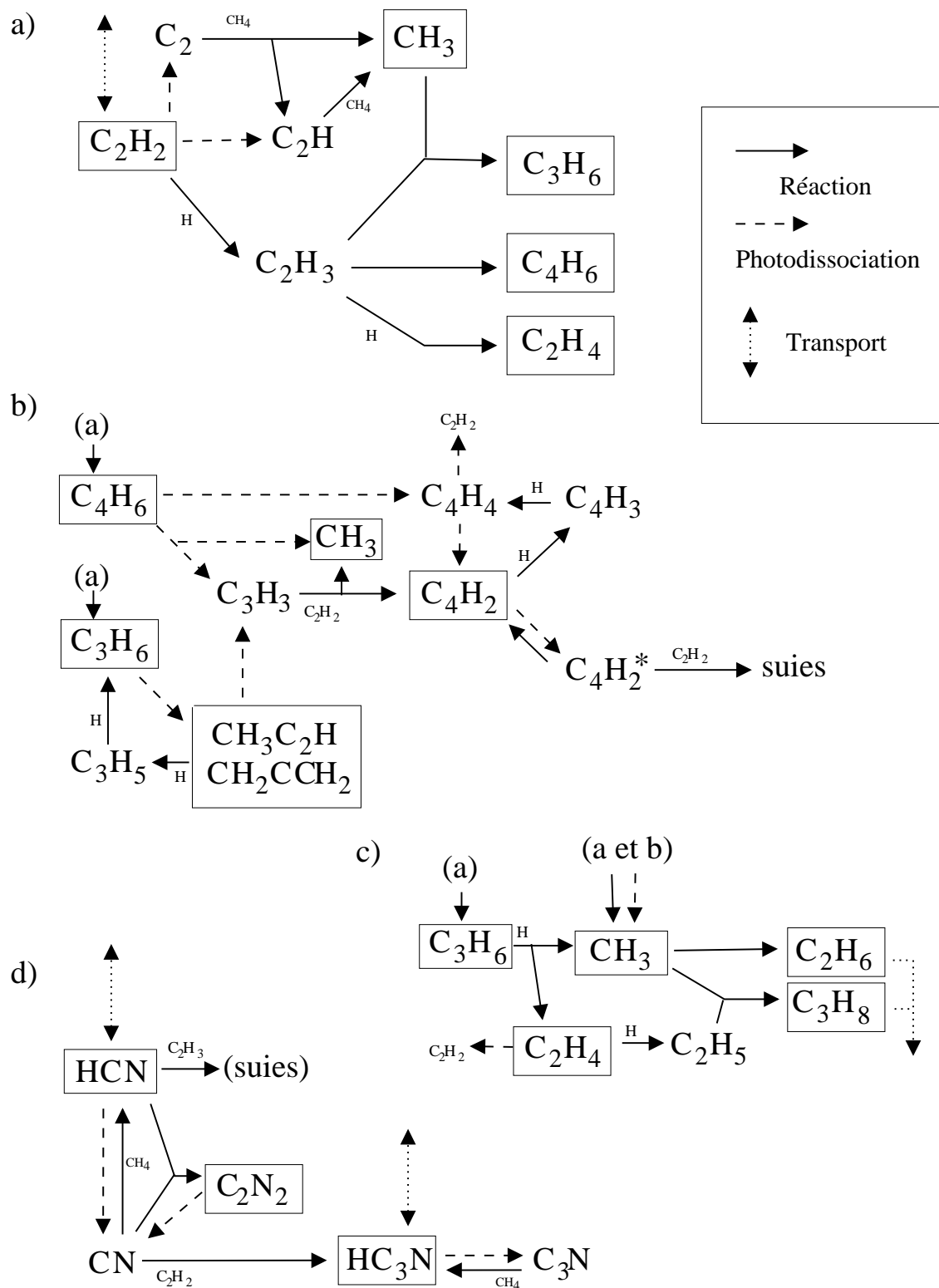


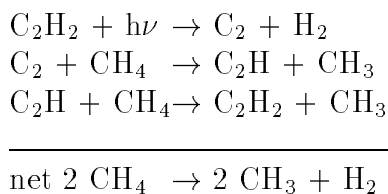
L'éthane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) est synthétisé à partir de  $\text{CH}_3$  pour des altitudes inférieures à 850 km. Ces schémas ressemblent à ceux proposés par les autres modèles, mais il faut noter que les processus de la thermosphère ne sont que peu détaillés dans les articles [50, 104, 114]. Toutefois, la formation d'acétylène directement par réaction entre deux fragments de méthane est mise en avant dans ces modèles, alors que cette voie reste mineure dans le schéma proposé ici. De même, il y a de légères différences pour les voies de formation des  $\text{C}_3\text{H}_4$ .

### 4.3.2 Schémas réactionnels: stratosphère

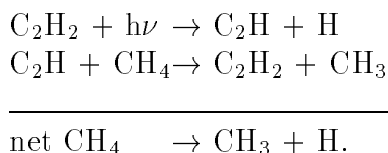
La chimie dans cette zone de l'atmosphère est initiée par l'apport depuis des altitudes plus élevées d'acétylène ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) pour les hydrocarbures et d'acide cyanhydrique (HCN) pour les nitriles.

**Produits de  $\text{C}_2\text{H}_2$**  (Figure 4.2-a): La photodissociation de  $\text{C}_2\text{H}_2$  produit les radicaux  $\text{C}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}$ . Ces radicaux ont un rôle catalyseur dans la dissociation du méthane en radical méthyl  $\text{CH}_3$ :



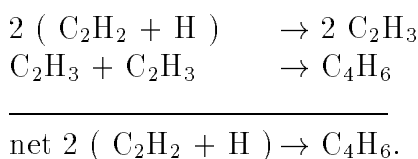
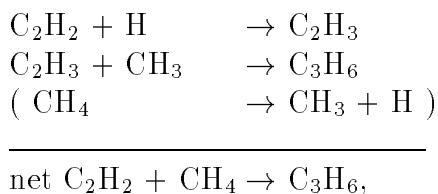


ou

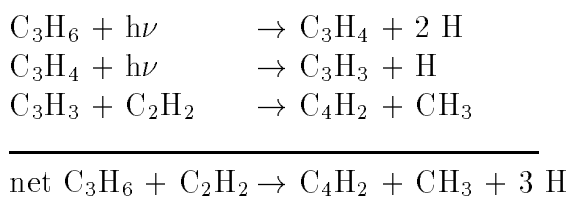


Cette catalyse peut également être faite par d'autres radicaux ( $\text{C}_4\text{H}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{C}_3\text{N}$ ), mais de façon moindre.

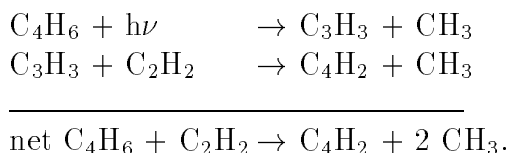
Le radical  $\text{C}_2\text{H}_3$  permet la synthèse du propène ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) et du 1,3-butadiène ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ):



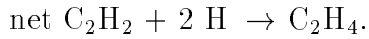
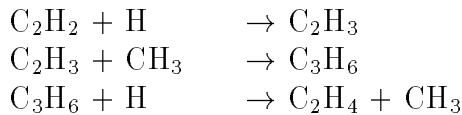
**Hydrocarbures en  $\text{C}_3$  et  $\text{C}_4$**  (Figure 4.2-b): La photodissociation du propène  $\text{C}_3\text{H}_6$  est la source principale des deux  $\text{C}_3\text{H}_4$  ( $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$  et  $\text{CH}_2\text{CCH}_2$ ). Le diacétylène  $\text{C}_4\text{H}_2$  est formé par l'intermédiaire du radical  $\text{C}_3\text{H}_3$ :



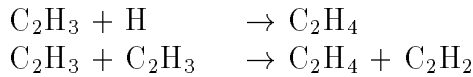
ou



**Hydrocarbures en  $\text{C}_2$**  (Figure 4.2-c): La synthèse de l'éthylène dans cette région se fait par l'intermédiaire du propène  $\text{C}_3\text{H}_6$  et du vinyl  $\text{C}_2\text{H}_3$ :



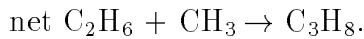
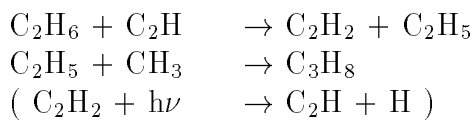
et



Les alcanes (éthane  $\text{C}_2\text{H}_6$  et propane  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) sont issus du radical  $\text{CH}_3$ :

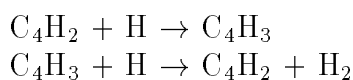


et

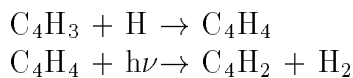


**Formation des nitriles** (Figure 4.2-d): celle-ci est identique aux schémas décrits pour la thermosphère.  $\text{HC}_3\text{N}$  est également apporté de manière significative depuis des régions plus élevées. Pour ce qui est des puits de  $\text{HCN}$ , outre la formation de ces nitriles et la condensation à la tropopause, la réaction avec  $\text{C}_2\text{H}_3$  est aussi non-négligeable. Cette réaction a pour produit l'acrylonitrile ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$ ), qui n'est pas suivi dans le modèle et est donc considéré comme inclus dans les « suies ».

**Élimination de H:** Outre la catalyse de la réaction  $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$  par  $\text{C}_2\text{H}_2$  décrite dans les modèles précédents, il apparaît dans notre modèle que la catalyse par  $\text{C}_4\text{H}_2$  évoquée par Yung *et al.* (1984) [114] joue un rôle important dans presque toute l'atmosphère ( $z < 800 \text{ km}$ ):



ou



**Comparaison aux modèles antérieurs:** La destruction catalytique du méthane, la synthèse de l'éthane, du propane et celle des nitriles étaient déjà décrites dans les précédents modèles photochimiques. Toutefois, on peut relever certains points différents:

- le processus dominant dans la formation du diacétylène  $\text{C}_4\text{H}_2$  est ici la réaction entre  $\text{C}_3\text{H}_3$  et  $\text{C}_2\text{H}_2$ , et non celle entre  $\text{C}_2\text{H}$  et  $\text{C}_2\text{H}_2$ .
- le passage par  $\text{C}_2\text{H}_3$ , puis par le propène  $\text{C}_3\text{H}_6$  et le 1,3-butadiène  $\text{C}_4\text{H}_6$  pour la synthèse de l'éthylène (rien n'était détaillé de cette synthèse pour la stratosphère dans les précédents modèles), des isomères  $\text{C}_3\text{H}_4$  et du diacétylène n'avait jamais été évoqué.



**Tableau 4.4** – Comparaison des flux intégrés de production d’azote atomique ( $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , ramenés à la surface de Titan).

Mécanisme	Flux de N
Photodissociation (équateur, équinoxe de printemps)	$4,4 \times 10^8$
Rayons cosmiques (Lara <i>et al.</i> , 1996 [50])	$4,2 \times 10^8$
Electrons magnétosphériques et ionosphère (Toublanc, comm. pers.)	$2,5 \times 10^8$

- la source des polyynes  $\text{C}_{2n}\text{H}_2$  est principalement la réaction entre l’état excité métastable  $\text{C}_4\text{H}_2^*$  et l’acétylène.

### 4.3.3 Discussion

#### Dissociation de $\text{N}_2$

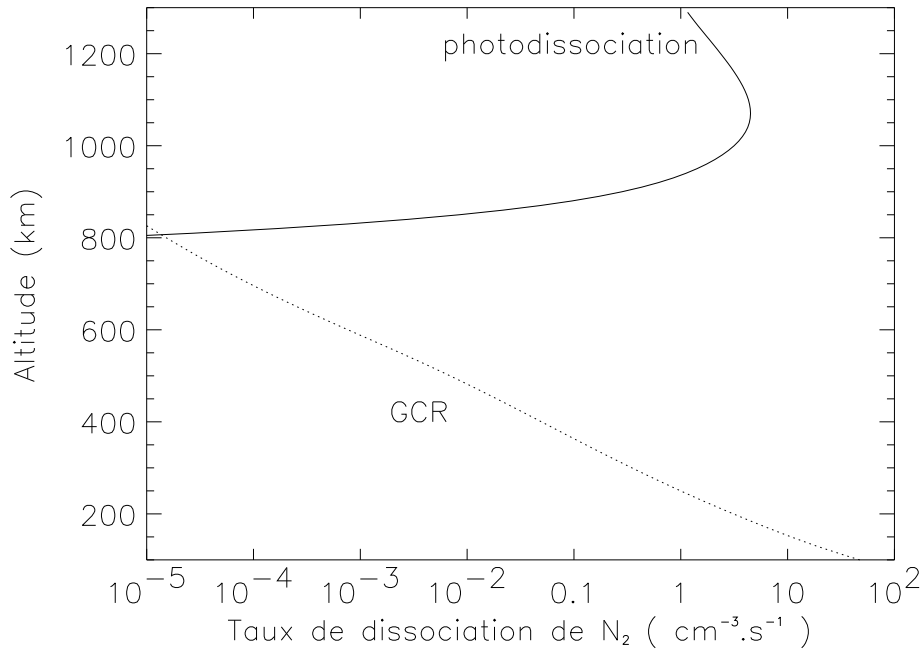
La seule dissociation de  $\text{N}_2$  complètement décrite dans ce modèle est la photodissociation, avec l’hypothèse déjà discutée de la prise en compte seulement de l’état fondamental des atomes d’azote produits. Bien que ce mécanisme soit majoritaire dans la thermosphère, d’autres phénomènes de dissociation de l’azote moléculaire sont à considérer: dissociation par impact d’électrons magnétosphériques, recombinaison dissociative de  $\text{N}_2^+$ , et absorption des rayons cosmiques (GCR). En ce qui concerne les électrons magnétosphériques, nous avons adopté le même traitement que pour le modèle de Toublanc *et al.* (1995) [104]: introduction d’un flux d’atomes d’azote au niveau du plafond de l’atmosphère. La dissociation de l’azote moléculaire par l’intermédiaire de  $\text{N}_2^+$  dans l’ionosphère peut être traitée de la même manière. Dans Lara *et al.* (1996) [50] se trouve une étude détaillée (à partir de modèles développés pour Neptune par Moses *et al.* (1989,1992) et Lellouch *et al.* (1994) [67, 68, 54]) de la dissociation de  $\text{N}_2$  par les rayons cosmiques. Le profil du coefficient de dissociation pour ce processus est quasiment constant (de l’ordre de  $10^{-16} \text{ s}^{-1}$ ) entre 100 et 800 km.

Sur la Figure 4.3 sont présentés les profils verticaux du taux de dissociation de l’azote moléculaire (en  $\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ), pour

- la photodissociation, telle qu’elle est obtenue avec la description à trois dimensions du flux ultraviolet, pour l’équateur à l’équinoxe de printemps ( $dn_{\text{N}_2}/dt = J \times n_{\text{N}_2}$ ),
- la dissociation par les rayons cosmiques: à partir du profil décrit dans Lara *et al.* (1996) [50], nous avons fait l’approximation d’un coefficient de dissociation constant ( $10^{-16} \text{ s}^{-1}$ ) entre 100 et 800 km ( $dn_{\text{N}_2}/dt = 10^{-16} \times n_{\text{N}_2}$ ).

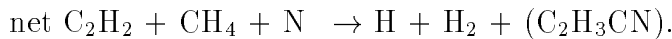
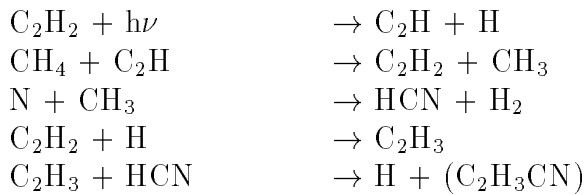
Pour comparaison, les flux intégrés de production d’azote atomique par ces deux mécanismes sont présentés dans le Tableau 4.4, ainsi que le flux global dû à l’ionosphère et aux électrons magnétosphériques (Toublanc, communication personnelle). Ces flux sont exprimés en  $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  (ramenés à la surface de Titan).

A l’aide d’un modèle photochimique à une dimension, nous avons testé l’influence de ces diverses sources sur la composition atmosphérique, en particulier sur le profil en alti-



**Figure 4.3** – *Profils verticaux des taux de dissociation de l’azote moléculaire pour la photodissociation et la dissociation par les rayons cosmiques (GCR) [50].*

tude de HCN. La photodissociation a le rôle prépondérant, produisant un taux très élevé d’azote atomique, et de HCN, dans la thermosphère. La diffusion vers la basse atmosphère règle alors le profil de HCN. L’introduction d’une source importante due aux électrons magnétosphériques au niveau du plafond a une influence significative sur la composition: la fraction molaire d’azote atomique augmente, celle de  $\text{CH}_3$  diminue et HCN augmente légèrement au-dessus de 1000 km. Enfin pour ce qui est de la dissociation par les rayons cosmiques, son influence ne se fait que très peu sentir, malgré le taux de dissociation comparable à celui de la photodissociation. Bien sûr, le niveau d’atomes d’azote dans la stratosphère devient élevé ( $y_{\text{N}} \sim 10^{-13}$ ), mais cette production supplémentaire de HCN ne se traduit pas par une augmentation de la fraction molaire de celui-ci. En effet, la production d’azote atomique est essentiellement piquée sur la zone 100-150 km, où il y a un fort gradient dans le niveau de HCN, dû à la condensation de celui-ci quelques kilomètres plus bas [96, 34]. Les puits de HCN dans cette zone sont la condensation, et la réaction avec  $\text{C}_2\text{H}_3$ . De fait, on remarque une augmentation significative du niveau de ce radical dans la zone considérée, correspondant à une augmentation du niveau d’hydrogène atomique. Le schéma qui induit cette augmentation d’hydrogène est le suivant:



En conclusion, seule la dissociation de  $N_2$  dans la thermosphère a une importance fondamentale pour la distribution de HCN (et donc des nitriles) dans toute l'atmosphère. Dans notre modèle photochimique, nous avons pris en compte le flux d'atomes d'azote au niveau du plafond (électrons magnétosphériques et ionosphère) ainsi que la production par les rayons cosmiques, sur la base du profil présenté dans Lara *et al.* (1996) [50].

### Analogies adoptées pour certains radicaux

Certaines réactions concernant les radicaux  $C_2H$ ,  $C_4H$  et  $C_3N$  ont été estimées par analogie à partir de la réaction  $C_2H + C_2H_2$ . Yung *et al.* (1984) [114] a en effet suggéré que l'insertion du radical  $C_2H$  sur  $C_4H_2$  était similaire à celle sur  $C_2H_2$ , et que le radical  $C_4H$  devait se comporter de manière similaire, mais avec une moindre réactivité. Zwier et Allen (1996) [239] ont aussi suggéré que le comportement des radicaux  $C_3N$  était identique à celui de  $C_2H$ , et que l'insertion sur la molécule  $HC_3N$  devait se faire comme sur les molécules de  $C_{2n}H_2$ . En l'absence de données plus complètes sur ce problème, nous avons donc décidé de nous placer dans un cadre cohérent et d'adopter les hypothèses suivantes:

- les radicaux  $C_2H$  et  $C_3N$  se comportent de la même manière,  $C_4H$  également mais avec une réactivité divisée par 3.
- l'insertion de ces radicaux se fait de façon identique pour  $C_2H_2$ ,  $C_4H_2$  et  $HC_3N$ .

La seule réaction étudiée en laboratoire étant celle entre  $C_2H$  et  $C_2H_2$  (Opansky et Leone, 1996a [201]), nous avons calqué les autres sur la loi de vitesse obtenue par ces auteurs. Toutefois, les schémas chimiques décrits précédemment montrent que les réactions qui ont été évaluées ainsi n'ont pas de rôle significatif dans les équilibres principaux. Des données expérimentales complémentaires seraient intéressantes pour consolider ou revoir ces hypothèses.

### Etats excités métastables: $C_4H_2^*$ , $C_2H_2^*$ et $HC_3N^*$

D'après certaines références (par exemple Okabe, 1983 ou Glicker et Okabe, 1987 [199, 153]), l'état excité du diacétylène  $C_4H_2^*$  est métastable dans l'azote moléculaire, plus encore que celui de l'acétylène. Récemment, des études expérimentales ont été menées pour mesurer les vitesses des réactions de  $C_4H_2^*$  avec d'autres hydrocarbures (Frost *et al.*, 1995, 1996 [149, 148]). Zwier et Allen (1996) [239] ont proposé ces réactions comme voies vers la production d'hydrocarbures lourds dans l'atmosphère de Titan. Nous avons donc introduit dans le modèle l'ensemble des réactions étudiées. Les vitesses de désexcitation radiative et collisionnelle (dans l'azote moléculaire) de cet état métastable sont inconnues. Par contre, des limites supérieures ont été estimées pour l'état  $C_2H_2^*$ :  $10^3 \text{ s}^{-1}$  pour la désexcitation radiative (Lisy et Klemperer, 1980 [182]) et  $1,4 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  pour la désexcitation collisionnelle dans  $N_2$  (Wendt *et al.*, 1979; Zwier et Allen, 1996 [230, 239]).

La désexcitation de  $C_4H_2^*$  ne joue pas, dans le schéma chimique présenté, un rôle déterminant, sauf dans le cas où on augmente sa stabilité de manière très (trop?) grande, en abaissant les vitesses de désexcitation d'un facteur de l'ordre de 5000. Dans ce cas, les réactions R268 et R269 deviennent importantes et influencent le niveau stratosphérique de  $C_4H_2$  (voir Paragraphe 6.4.3).

L'état métastable  $C_2H_2^*$  a aussi été introduit pour évaluer son importance. Les réactions

supplémentaires sont indiquées dans le Tableau 4.7. La réaction R289 est estimée en supposant, comme dans le cas des réactions R258 et R288 (Zwier et Allen, 1996 [239]), que la réaction des deux états excités sur  $C_4H_2$  est similaire. Ces réactions n'ont que peu d'importance. Elles n'ont aucune influence sur la composition, et la réaction R289 est quasiment négligeable dans la production des suies.

La réactivité et la stabilité de ces états excités reste un problème largement ouvert. D'après l'équipe du Professeur Zwier (communication personnelle), qui mène à l'heure actuelle des études sur ce composé, l'état excité de  $HC_3N$  serait également métastable, et réagirait de façon très similaire à  $C_4H_2^*$ . Pour l'instant, aucune donnée n'est disponible, nous n'avons donc pas pris cet état excité en compte dans le modèle, mais dès que possible, cela sera fait. Peut-être jouera-t-il un rôle sur le niveau de  $HC_3N$  dans la basse stratosphère, qui reste surestimé pour l'instant par notre modèle.

### Les « suies »

Ce terme regroupe des composés d'origines et de structures très diverses, qui ne sont pas suivis explicitement par le modèle. Parmi ces composés se trouvent certainement les précurseurs des aérosols, mais la nature exacte de ceux-ci reste dans une large mesure méconnue. En étudiant les résultats du modèle photochimique à deux dimensions (décrit au Chapitre 6), on remarque parmi ces suies la production importante (1) de  $C_2H_3CN$  et (2) des polyynes  $C_{2n}H_2$  et de leurs substitués ( $H \leftrightarrow CN$ , cyanopolyynes). L'acrylonitrile (qui, nous l'avons déjà vu, représente le principal puits de  $HCN$ ) mériterait d'être suivi par le modèle. Ce point devra être pris en compte dans le cadre de l'amélioration de la description de la chimie des nitriles (voir ci-dessous). Le second groupe est le principal candidat pour les précurseurs des aérosols. Le modèle photochimique à deux dimensions (Chapitre 6) peut fournir le profil de leur production en fonction de l'altitude. D'un autre côté, les modèles microphysiques donnent des contraintes sur la fonction source de la couche principale des aérosols. Des études complémentaires seront nécessaires pour rapprocher la production des suies (photochimie) et la fonction source des aérosols (microphysique), de manière à permettre une liaison cohérente, et le couplage photochimie-microphysique dans les modèles complets de l'atmosphère de Titan.

## 4.4 Extensions possibles

### $C_6H_2$ et $C_8H_2$

Afin d'avoir une description plus fine des polyynes  $C_{2n}H_2$ , la prise en compte par le modèle de  $C_6H_2$  et  $C_8H_2$  pourrait être envisagée, comme cela avait été le cas dans certains modèles précédents (Toublanc *et al.*, 1995; Lara *et al.*, 1996 [104, 50]). Cependant, cela pose un certain nombre de problèmes:

- les lois de condensation de ces deux composés sont très mal connues dans les conditions de l'atmosphère de Titan,
- leurs sections efficaces d'absorption du rayonnement ultraviolet sont également inconnues,

- peu de leurs réactions ont effectivement été étudiées, et il faudrait utiliser beaucoup d'analogies,
- leurs états excités, dont la structure et le mode de vibration sont identiques à ceux de  $C_4H_2^*$  [156] sont certainement également métastables et réactifs, ce qui peut rendre difficile une description pertinente des profils de  $C_6H_2$  et  $C_8H_2$ .

Pour ces raisons, ils ont été laissés de côté dans la version actuelle de notre modèle.

### Amélioration de la chimie des nitriles

Les composés azotés considérés dans le modèle sont: CN, HCN,  $H_2CN$ ,  $C_2N$ ,  $C_2N_2$ ,  $C_3N$  et  $HC_3N$ . Pourtant,  $CH_3CN$  a été observé (Bézard *et al.*, 1993 [5]), ainsi que la phase solide de  $C_4N_2$  au niveau du pôle nord de Titan (Samuelson *et al.*, 1997b [87]). De plus,  $C_2H_3CN$  est produit et pourrait être suivi. En ce qui concerne les résultats des modèles à une comme à deux dimensions comparés aux observations de la basse stratosphère par Voyager I,  $HC_3N$  est trop élevé d'un facteur de l'ordre de 10, et  $C_2N_2$  est considérablement sous-estimé, d'un facteur supérieur à 1000. Le schéma des nitriles est donc incomplet, bien qu'il soit suffisant en ce qui concerne la principale espèce: HCN. Comme cela est visible sur l'ensemble des schémas décrits précédemment, la chimie des nitriles est, en première approximation, découplée de celle des hydrocarbures. Nous nous sommes essentiellement concentrés au cours de ce travail sur la chimie des hydrocarbures et le rôle de la dynamique dans les modèles de photochimie, c'est pourquoi nous n'avons pas développé un traitement plus complet de la chimie des nitriles.

### Composés oxygénés

Les trois composés oxygénés observés sur Titan sont CO,  $CO_2$  et  $H_2O$ . La chimie de ces composés a été développée dans les précédents modèles photochimiques (Yung *et al.*, 1984; Toubanc *et al.*, 1995; Lara *et al.*, 1996 [114, 104, 50]). D'après les travaux de D. Toubanc, nous avons pu constater à l'aide d'un modèle complet que la chimie des composés oxygénés pouvait être découplée de celle des hydrocarbures et des nitriles. Très vite, pour des raisons de simplification du modèle développé au cours de cette étude, nous avons donc décidé de ne plus inclure les espèces oxygénées.

Il sera envisagé par la suite, sur la base des résultats de cette thèse, de développer un modèle photochimique à deux dimensions spécifiquement dédié à l'étude des nitriles et des composés oxygénés, modèle qui sera plus à même d'explorer les aspects exobiologiques de l'atmosphère de Titan.

## 4.5 Tableaux des réactions

### 4.5.1 Photodissociations

Tableau 4.5 – Liste des photodissociations

Photodissociations		Rapports de branchement		Références
$\text{CH}_3 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{1}$	$^1\text{CH}_2 + \text{H}$	$\lambda = 216\text{nm}, \sigma \sim 4.4 \times 10^{-17}\text{cm}^2$	Arthur 1986 [116]
$\text{CH}_4 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{2}$	$^1\text{CH}_2 + \text{H}_2$	$Ly\alpha : 0.; other : 1$	Mordaunt et al. 1993 [189]
$\text{CH}_4 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{3}$	$\text{CH} + \text{H}_2 + \text{H}$	$Ly\alpha : 0.51; other : 0$	id.
$\text{CH}_4 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{4}$	$\text{CH}_3 + \text{H}$	$Ly\alpha : 0.49; other : 0$	id.
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{5}$	$\text{C}_2\text{H} + \text{H}$	$\lambda < 150\text{nm} : 0.3; other : 0.08$	Okabe 1983 [199]
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{6}$	$\text{C}_2 + \text{H}_2$	0.1	id.
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{7}$	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	0.51	Zelikoff et al. 1953 &
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{8}$	$\text{C}_2\text{H}_2 + 2 \text{H}$	0.49	Back et al. 1967 [237, 118]
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{9}$	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	$Ly\alpha : 0.13; other : 0.56$	Lias et al. 1970 [181]
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{10}$	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{H}$	$Ly\alpha : 0.30; other : 0.14$	id.
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{11}$	$\text{C}_2\text{H}_2 + 2 \text{H}_2$	$Ly\alpha : 0.25; other : 0.27$	id.
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{12}$	$\text{CH}_4 + ^1\text{CH}_2$	$Ly\alpha : 0.25; other : 0.02$	id.
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{13}$	$2 \text{CH}_3$	$Ly\alpha : 0.08; other : 0.01$	id.
$\text{C}_3\text{H}_3 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{14}$	$\text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}$	$\lambda < 190\text{nm}, \sigma \sim 4.0 \times 10^{-17}\text{cm}^2 (estimated)$	Jackson et al. 1991 [171]
$\text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{15}$	$\text{C}_3\text{H}_3 + \text{H}$	0.89	id.
$\text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{16}$	$\text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}_2$	0.11	id.
$\text{CH}_3\text{C}_2\text{H} + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{17}$	$\text{C}_3\text{H}_3 + \text{H}$	0.89	id.
$\text{CH}_3\text{C}_2\text{H} + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{18}$	$\text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}_2$	0.11	id.
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{19}$	$\text{CH}_2\text{CCH}_2 + 2 \text{H}$	0.33	Collin et al. 1979,
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{20}$	$\text{CH}_3\text{C}_2\text{H} + 2 \text{H}$	0.17	Niedzielski et al. 1982 &
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{21}$	$\text{C}_2\text{H}_4 + ^3\text{CH}_2$	0.03	Gierczak et al. 1988 [135, 195, 152]
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{22}$	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3$	0.35	id.
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{23}$	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4$	0.05	id.
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{24}$	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$	$Ly\alpha : 0.33; other : 0.94$	Calvert et Pitts 1966 [131]
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{25}$	$\text{C}_2\text{H}_6 + ^1\text{CH}_2$	$Ly\alpha : 0.09; other : 0.$	id.
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{26}$	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3$	$Ly\alpha : 0.39; other : 0.$	id.
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{27}$	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$	$Ly\alpha : 0.20; other : 0.06$	id.
$\text{C}_4\text{H}_2 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{28}$	$\text{C}_4\text{H} + \text{H}$	$\lambda < 165\text{nm} : 0.2; other : 0$	Glicker et Okabe 1987 [153]
$\text{C}_4\text{H}_2 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{29}$	$2 \text{C}_2\text{H}$	$\lambda < 165\text{nm} : 0.03; \lambda < 205\text{nm} : 0.01$	id.
$\text{C}_4\text{H}_2 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{30}$	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2$	$\lambda < 165\text{nm} : 0.1; \lambda < 205\text{nm} : 0.06$	id.
$\text{C}_4\text{H}_2 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{31}$	$\text{C}_4\text{H}_2^*$	$\lambda < 165\text{nm} : 0.67; \lambda < 205\text{nm} : 0.93; other : 1$	id.
$\text{C}_4\text{H}_4 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{32}$	$\text{C}_4\text{H}_2 + \text{H}_2$	0.8	Gladstone et al. 1996 [31]
$\text{C}_4\text{H}_4 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{33}$	$2 \text{C}_2\text{H}_2$	0.2	id.
$\text{C}_4\text{H}_6 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{34}$	$\text{C}_4\text{H}_4 + \text{H}_2$	0.04	Doepker 1968 [139]
$\text{C}_4\text{H}_6 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{35}$	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$	0.27	id.
$\text{C}_4\text{H}_6 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{36}$	$\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_3$	0.69	id.
$\text{N}_2 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{37}$	$2 \text{N}(^4\text{S})$		Okabe 1978 [197]
$\text{HCN} + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{38}$	$\text{H} + \text{CN}$		Lee 1980 [179]
$\text{HC}_3\text{N} + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{39}$	$\text{C}_2\text{H} + \text{CN}$	$\lambda < 150\text{nm} : 0.3; other : 0.05$	Yung et al. 1984 & Clarke et Ferris 1995 [114, 134]
$\text{HC}_3\text{N} + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{40}$	$\text{C}_3\text{N} + \text{H}$	0.09	Clarke et Ferris 1995 [134]
$\text{C}_2\text{N}_2 + \text{h}\nu$	$\xrightarrow{41}$	$2 \text{CN}$	0.3	Yung et al. 1984 [114]

## 4.5.2 Réactions chimiques

Tableau 4.6 – Liste des réactions

Réactions		Vitesses	Références	
H + H + M	$\xrightarrow{42}$	H <sub>2</sub> + M	$1.5 \times 10^{-29} T^{-1.3}$	Tsang et Hampson 1986 [227]
H + CH	$\xrightarrow{43}$	H <sub>2</sub> + C	$1.31 \times 10^{-10} e^{-80/T}$	Harding et al. 1993 [159]
H + <sup>1</sup> CH <sub>2</sub>	$\xrightarrow{44}$	CH + H <sub>2</sub>	$5. \times 10^{-11}$	Tsang et Hampson 1986 [227]
H + <sup>3</sup> CH <sub>2</sub>	$\xrightarrow{45}$	CH + H <sub>2</sub>	$3.54 \times 10^{-11} T^{0.32}$	Fulle et Hippler 1997 [151]
H + CH <sub>3</sub> + M	$\xrightarrow{46}$	CH <sub>4</sub> + M	$k_0 = 6.33 \times 10^{-21} T^{-2.98} e^{-635/T}$ $k_\infty = 2.63 \times 10^{-8} T^{-0.6} e^{-189/T}$	Forst 1991 [147]
H + CH <sub>3</sub>	$\xrightarrow{47}$	H <sub>2</sub> + <sup>3</sup> CH <sub>2</sub>	$1. \times 10^{-10} e^{-7600/T}$	Baulch et al. 1992 [119]
H + CH <sub>4</sub>	$\xrightarrow{48}$	H <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub>	$2.18 \times 10^{-20} T^3. e^{-4045/T}$	id.
H + C <sub>2</sub> H	$\xrightarrow{49}$	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$3. \times 10^{-10}$	Tsang et Hampson 1986 [227]
H + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + M	$\xrightarrow{50}$	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + M	$k_0 = 3.3 \times 10^{-30} e^{-740/T}$ $k_\infty = 1.4 \times 10^{-11} e^{-1300/T}$	Baulch et al. 1992 [119]
H + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	$\xrightarrow{51}$	H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$6.86 \times 10^{-11} e^{23/T}$	Monks et al. 1995 [187]
H + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + M	$\xrightarrow{52}$	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + M	$k_0 = 5.76 \times 10^{-24} T^{-1.3}$ $k_\infty = 8.9 \times 10^{-10} e^{-494/T}$	Monks et al. 1995 & Duran et al. 1988 [187, 141]
H + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + M	$\xrightarrow{53}$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + M	$k_0 = 1.39 \times 10^{-29} e^{-562/T}$ $k_\infty = 6.6 \times 10^{-15} T^{1.28} e^{-650/T}$	Baulch et al. 1994 [120]
H + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\xrightarrow{54}$	2 CH <sub>3</sub>	$7.95 \times 10^{-11} e^{-127/T}$	Pratt et al. 1984 [205]
H + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\xrightarrow{55}$	H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$3. \times 10^{-12}$	Tsang et Hampson 1986 [227]
H + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + M	$\xrightarrow{56}$	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + M	$k_0 = 5.5 \times 10^{-23} T^{-2.} e^{-1040/T}$ $k_\infty = 1.66 \times 10^{-10}$	Teng et Jones 1972 & Sillescu et al. 1993 [224, 215]
H + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$\xrightarrow{57}$	H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$2.4 \times 10^{-15} T^{1.5} e^{-3730/T}$	Baulch et al. 1992 [119]
H + C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	$\xrightarrow{58}$	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	$7.21 \times 10^{-11}$	Homann et Wellmann 1983 [163]
H + C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	$\xrightarrow{59}$	CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	$7.21 \times 10^{-11}$	id.
H + CH <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>	$\xrightarrow{60}$	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	$1.4 \times 10^{-11} e^{-1005/T}$	Wagner et Zellner 1972b [229]
H + CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	$\xrightarrow{61}$	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	$1.1 \times 10^{-11} e^{-1005/T}$	Wagner et Zellner 1972a [228]
H + CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	$\xrightarrow{62}$	CH <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$9.6 \times 10^{-12} e^{-1560/T}$	id.
H + C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	$\xrightarrow{63}$	CH <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	$1.4 \times 10^{-11}$	Hanning-Lee et Pilling 1992 [158]
H + C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	$\xrightarrow{64}$	CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H + H <sub>2</sub>	$1.4 \times 10^{-11}$	id.
H + C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	$\xrightarrow{65}$	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$2.8 \times 10^{-10}$	id.
H + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$\xrightarrow{66}$	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> + H <sub>2</sub>	$2.87 \times 10^{-19} T^{2.5} e^{-1254/T}$	Tsang 1991 [226]
H + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$\xrightarrow{67}$	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + CH <sub>3</sub>	$4.31 \times 10^{-16} T^{1.5} e^{-1006/T}$	Hidaka et al. 1992 [161]
H + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$\xrightarrow{68}$	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	$1.2 \times 10^{-11} e^{-1460/T}$	id.
H + C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	$\xrightarrow{69}$	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + H <sub>2</sub>	$3. \times 10^{-12}$	Tsang 1988 [225]
H + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$\xrightarrow{70}$	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + H <sub>2</sub>	$2.2 \times 10^{-18} T^{2.54} e^{-3400/T}$	id.
H + C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	$\xrightarrow{71}$	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub>	$1.39 \times 10^{-10} e^{-1184/T}$	Nava et al. 1986 [193]
H + C <sub>4</sub> H <sub>3</sub>	$\xrightarrow{72}$	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	$8.56 \times 10^{-10} e^{-405/T}$	Schwanebeck et Warnatz 1975 & Duran et al. 1988 [212, 141]
H + C <sub>4</sub> H <sub>3</sub>	$\xrightarrow{73}$	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	$1.2 \times 10^{-11}$	Schwanebeck et Warnatz 1975 [212]
H + C <sub>4</sub> H <sub>3</sub>	$\xrightarrow{74}$	2 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$3.3 \times 10^{-12}$	id.
H <sub>2</sub> + C + M	$\xrightarrow{75}$	<sup>3</sup> CH <sub>2</sub> + M	$k_0 = 6.89 \times 10^{-32}$ $k_\infty = 2.06 \times 10^{-11} e^{-57/T}$	Husain et Young 1975 & Harding et al. 1993 [169, 159]
H <sub>2</sub> + CH + M	$\xrightarrow{76}$	CH <sub>3</sub> + M	$k_0 = 1.5 \times 10^{-23} T^{-2.6}$ $k_\infty = 8.55 \times 10^{-11} T^{0.15}$	Fulle et Hippler 1997 [151]
H <sub>2</sub> + CH	$\xrightarrow{77}$	<sup>3</sup> CH <sub>2</sub> + H	$3.10 \times 10^{-10} e^{-1650/T}$	Brownsword et al. 1997 [128]
H <sub>2</sub> + <sup>1</sup> CH <sub>2</sub>	$\xrightarrow{78}$	CH <sub>3</sub> + H	$1.2 \times 10^{-10}$	Tsang et Hampson 1986 [227]
H <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub>	$\xrightarrow{79}$	CH <sub>4</sub> + H	$1.14 \times 10^{-20} T^{2.74} e^{-4740/T}$	Baulch et al. 1992 [119]
H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub>	$\xrightarrow{80}$	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$1.77 \times 10^{-10} e^{-1470/T}$	Pitts et al. 1982 [204]

Tableau 4.6 - *Suite*

Réactions		Vitesses	Références	
H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H	$\xrightarrow{81}$	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H	$1.2 \times 10^{-11} e^{-998/T}$	Opansky et Leone 1996b [202]
H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	$\xrightarrow{82}$	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H	$1.57 \times 10^{-20} T^{2.56} e^{-2529/T}$	Knyazev et al. 1996 [176]
H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\xrightarrow{83}$	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + H	$5.11 \times 10^{-24} T^{3.6} e^{-4253/T}$	Tsang et Hampson 1986 [227]
H <sub>2</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	$\xrightarrow{84}$	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + H	$1.8 \times 10^{-19} T^{2.38} e^{-9557/T}$	Tsang 1991 [226]
H <sub>2</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	$\xrightarrow{85}$	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + H	$3. \times 10^{-21} T^{2.84} e^{-4600/T}$	Tsang 1988 [225]
C + C + M	$\xrightarrow{86}$	C <sub>2</sub> + M	$k_0 = 4.97 \times 10^{-27} T^{-1.6}$ $k_\infty = 2.16 \times 10^{-11}$	Slack 1976 [217] Martinotti et al. 1968 [185]
C + CH <sub>4</sub>	$\xrightarrow{87}$	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$2. \times 10^{-15}$	Husain et Kirsch 1971 [168]
C + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$\xrightarrow{88}$	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	$5.95 \times 10^{-10}$	Liao et Herbst 1995 [180]
C + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$\xrightarrow{89}$	CH <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>	$2.0 \times 10^{-10}$	Haider et Husain 1993 [155]
C + CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	$\xrightarrow{90}$	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	$3.9 \times 10^{-10}$	Haider et Husain 1992 [154]
C + C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	$\xrightarrow{91}$	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	$1.1 \times 10^{-9}$	Husain et Ioannou 1997 [167]
CH + CH	$\xrightarrow{92}$	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$1.99 \times 10^{-10}$	Braun et al. 1967 [126]
CH + CH <sub>4</sub>	$\xrightarrow{93}$	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H	$3.96 \times 10^{-8} T^{-1.04} e^{-36/T}$	Canosa et al. 1997 [133]
CH + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$\xrightarrow{94}$	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	$1.59 \times 10^{-9} T^{-0.23} e^{-16/T}$	id.
CH + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$\xrightarrow{95}$	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	$7.75 \times 10^{-9} T^{-0.55} e^{-29/T}$	id.
CH + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$\xrightarrow{96}$	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	$3.8 \times 10^{-8} T^{-0.86} e^{-53/T}$	id.
<sup>1</sup> CH <sub>2</sub> + <sup>1</sup> CH <sub>2</sub>	$\xrightarrow{97}$	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 2 H	$5. \times 10^{-11}$	Tsang et Hampson 1986 [227]
<sup>1</sup> CH <sub>2</sub> + <sup>3</sup> CH <sub>2</sub>	$\xrightarrow{98}$	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 2 H	$3. \times 10^{-11}$	id.
<sup>1</sup> CH <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub>	$\xrightarrow{99}$	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H	$3. \times 10^{-11}$	id.
<sup>1</sup> CH <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	$\xrightarrow{100}$	<sup>3</sup> CH <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	$1.2 \times 10^{-11}$	Böhland et al.1985a [123]
<sup>1</sup> CH <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	$\xrightarrow{101}$	2 CH <sub>3</sub>	$5.9 \times 10^{-11}$	id.
<sup>1</sup> CH <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H	$\xrightarrow{102}$	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + CH	$3. \times 10^{-11}$	Tsang et Hampson 1986 [227]
<sup>1</sup> CH <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$\xrightarrow{103}$	<sup>3</sup> CH <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$8.14 \times 10^{-11}$	Baulch et al. 1992 [119]
<sup>1</sup> CH <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$\xrightarrow{104}$	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> + H	$9.62 \times 10^{-11}$	id.
<sup>1</sup> CH <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$\xrightarrow{105}$	CH <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>	$9.62 \times 10^{-11}$	id.
<sup>1</sup> CH <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$\xrightarrow{106}$	CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	$9.62 \times 10^{-11}$	id.
<sup>1</sup> CH <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	$\xrightarrow{107}$	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub>	$3. \times 10^{-11}$	Tsang et Hampson 1986 [227]
<sup>1</sup> CH <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$\xrightarrow{108}$	<sup>3</sup> CH <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$2.3 \times 10^{-11}$	Baulch et al. 1992 [119]
<sup>1</sup> CH <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$\xrightarrow{109}$	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$1.5 \times 10^{-10}$	id.
<sup>1</sup> CH <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\xrightarrow{110}$	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + CH <sub>3</sub>	$1.5 \times 10^{-11}$	Tsang et Hampson 1986 [227]
<sup>1</sup> CH <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\xrightarrow{111}$	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + H	$1.5 \times 10^{-11}$	id.
<sup>1</sup> CH <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$\xrightarrow{112}$	<sup>3</sup> CH <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$3.6 \times 10^{-11}$	Baulch et al. 1992 [119]
<sup>1</sup> CH <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$\xrightarrow{113}$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + CH <sub>3</sub>	$1.9 \times 10^{-10}$	Tsang et Hampson 1986 [227]
<sup>1</sup> CH <sub>2</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	$\xrightarrow{114}$	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> + H	$3.3 \times 10^{-10}$	Tsang 1991 [226]
<sup>1</sup> CH <sub>2</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	$\xrightarrow{115}$	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	$6.67 \times 10^{-11}$	id.
<sup>1</sup> CH <sub>2</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$\xrightarrow{116}$	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> + CH <sub>3</sub>	$8.7 \times 10^{-11}$	id.
<sup>1</sup> CH <sub>2</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	$\xrightarrow{117}$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$4.29 \times 10^{-11}$	Tsang 1988 [225]
<sup>1</sup> CH <sub>2</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	$\xrightarrow{118}$	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + CH <sub>3</sub>	$1.71 \times 10^{-11}$	id.
<sup>1</sup> CH <sub>2</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$\xrightarrow{119}$	2 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$1.6 \times 10^{-10}$	id.
<sup>1</sup> CH <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	$\xrightarrow{120}$	<sup>3</sup> CH <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	$1. \times 10^{-11}$	Baulch et al. 1992 [119]
<sup>3</sup> CH <sub>2</sub> + <sup>3</sup> CH <sub>2</sub>	$\xrightarrow{121}$	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 2 H	$1.8 \times 10^{-10} e^{-400/T}$	id.
<sup>3</sup> CH <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub>	$\xrightarrow{122}$	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H	$7. \times 10^{-11}$	id.
<sup>3</sup> CH <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	$\xrightarrow{123}$	2 CH <sub>3</sub>	$7.13 \times 10^{-12} e^{-5052/T}$	Böhland et al.1985b [124]
<sup>3</sup> CH <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	$\xrightarrow{124}$	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$3.5 \times 10^{-12} e^{-3332/T}$	id.
<sup>3</sup> CH <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H	$\xrightarrow{125}$	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + CH	$3. \times 10^{-11}$	Tsang et Hampson 1986 [227]
<sup>3</sup> CH <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$\xrightarrow{126}$	CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	$1. \times 10^{-11} e^{-3330/T}$	Baulch et al. 1992 [119]
<sup>3</sup> CH <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$\xrightarrow{127}$	CH <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>	$1. \times 10^{-11} e^{-3330/T}$	id.
<sup>3</sup> CH <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	$\xrightarrow{128}$	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub>	$3. \times 10^{-11}$	Tsang et Hampson 1986 [227]
<sup>3</sup> CH <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$\xrightarrow{129}$	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$5.31 \times 10^{-12} e^{-2658/T}$	Kraus et al. 1993 [177]



Tableau 4.6 - Suite

Réactions		Vitesses	Références	
$^3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$	$\xrightarrow{130}$	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$	$3. \times 10^{-11}$	Tsang et Hampson 1986 [227]
$^3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	$\xrightarrow{131}$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$8.13 \times 10^{-12} e^{-3332/T}$	Böhland et al.1985b [124]
$^3\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	$\xrightarrow{132}$	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3$	$1.07 \times 10^{-11} e^{-3981/T}$	id.
$^3\text{CH}_2 + \text{C}_3\text{H}_5$	$\xrightarrow{133}$	$\text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}$	$5. \times 10^{-11}$	Tsang 1991 [226]
$^3\text{CH}_2 + \text{C}_3\text{H}_6$	$\xrightarrow{134}$	$\text{C}_3\text{H}_5 + \text{CH}_3$	$1.2 \times 10^{-12} e^{-3116/T}$	id.
$^3\text{CH}_2 + \text{C}_3\text{H}_7$	$\xrightarrow{135}$	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3$	$3. \times 10^{-12}$	Tsang 1988 [225]
$^3\text{CH}_2 + \text{C}_3\text{H}_7$	$\xrightarrow{136}$	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_5$	$3. \times 10^{-11}$	id.
$^3\text{CH}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$	$\xrightarrow{137}$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	$8.13 \times 10^{-12} e^{-3332/T}$	Böhland et al.1985b [124]
$^3\text{CH}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$	$\xrightarrow{138}$	$\text{C}_3\text{H}_7 + \text{CH}_3$	$1.5 \times 10^{-24} T^{3.65} e^{-3600/T}$	Tsang 1988 [225]
$^3\text{CH}_2 + \text{C}_4\text{H}_2$	$\xrightarrow{139}$	$\text{C}_4\text{H} + \text{CH}_3$	$2.16 \times 10^{-11} e^{-2165/T}$	Böhland et al.1988 [125]
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3$	$\xrightarrow{140}$	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$	$8.28 \times 10^{-12} T^{0.1} e^{-5335/T}$	Stewart et al. 1989 [222]
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 + \text{M}$	$\xrightarrow{141}$	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}$	$k_0 = 1.7 \times 10^{-5} T^{-7.25} e^{-2172/T}$ $k_\infty = 1.53 \times 10^{-7} T^{-1.2} e^{-295/T}$	Du et al. 1996 [140]
$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}$	$\xrightarrow{142}$	$\text{C}_3\text{H}_3 + \text{H}$	$4. \times 10^{-11}$	Tsang et Hampson 1986 [227]
$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2$	$\xrightarrow{143}$	$\text{C}_3\text{H}_5$	$1. \times 10^{-12} e^{-3877/T}$	id.
$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_3$	$\xrightarrow{144}$	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4$	$3.4 \times 10^{-11}$	Fahr et al. 1991 [142]
$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_3$	$\xrightarrow{145}$	$\text{C}_3\text{H}_6$	$1.2 \times 10^{-10}$	id.
$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$	$\xrightarrow{146}$	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4$	$1.1 \times 10^{-23} T^{3.7} e^{-4780/T}$	Tsang et Hampson 1986 [227]
$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$	$\xrightarrow{147}$	$\text{C}_3\text{H}_7$	$3.5 \times 10^{-13} e^{-3700/T}$	Baulch et al. 1992 [119]
$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5$	$\xrightarrow{148}$	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$	$3.25 \times 10^{-11} T^{-0.5}$	Tsang et Hampson 1986 [227]
$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 + \text{M}$	$\xrightarrow{149}$	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{M}$	$k_0 = 1.01 \times 10^{20} T^{-16.14} e^{-1897/T}$ $k_\infty = 8.12 \times 10^{-10} T^{-0.5}$	Tsang et Hampson 1986 & Laufer et al. 1983 [227, 178]
$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6$	$\xrightarrow{150}$	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$	$2.5 \times 10^{-31} T^6 e^{-3043/T}$	Baulch et al. 1992 [119]
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$	$\xrightarrow{151}$	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}$	$8.32 \times 10^{-13} e^{-4428/T}$	Kerr et Parsonage 1972 [172]
$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{CCH}_2$	$\xrightarrow{152}$	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_2$	$3.32 \times 10^{-13} e^{-4076/T}$	id.
$\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_5$	$\xrightarrow{153}$	$\text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{CH}_4$	$5. \times 10^{-12} T^{-0.32} e^{66/T}$	Tsang 1991 [226]
$\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_6$	$\xrightarrow{154}$	$\text{C}_3\text{H}_5 + \text{CH}_4$	$2.66 \times 10^{-13} e^{-4440/T}$	Kinsman et Roscoe 1994 [173]
$\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_7 + \text{M}$	$\xrightarrow{155}$	$\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{M}$	$k_0 = 8.63 \times 10^{28} T^{-18.5} e^{-2307/T}$ $k_\infty = 3.2 \times 10^{-10} T^{-0.32}$	Laufer et al. 1983 [178]
$\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_7$	$\xrightarrow{156}$	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_4$	$1.9 \times 10^{-11} T^{-0.32}$	Tsang 1988 [225]
$\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_8$	$\xrightarrow{157}$	$\text{C}_3\text{H}_7 + \text{CH}_4$	$1.5 \times 10^{-24} T^{3.65} e^{-3600/T}$	id.
$\text{CH}_3 + \text{C}_4\text{H}_4$	$\xrightarrow{158}$	$\text{C}_4\text{H}_3 + \text{CH}_4$	$6.61 \times 10^{-13} e^{-2502/T}$	Scherzer et al. 1985 [210]
$\text{CH}_4 + \text{C}_2$	$\xrightarrow{159}$	$\text{C}_2\text{H} + \text{CH}_3$	$5.05 \times 10^{-11} e^{-297/T}$	Pitts et al. 1982 [204]
$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}$	$\xrightarrow{160}$	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3$	$1.2 \times 10^{-11} e^{-491/T}$	Opansky et Leone 1996a [201]
$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_3$	$\xrightarrow{161}$	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$	$2.4 \times 10^{-24} T^{4.02} e^{-2754/T}$	Tsang et Hampson 1986 [227]
$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5$	$\xrightarrow{162}$	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3$	$1.43 \times 10^{-25} T^{4.14} e^{-6322/T}$	id.
$\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_7$	$\xrightarrow{163}$	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3$	$4. \times 10^{-26} T^{4.02} e^{-5473/T}$	Tsang 1988 [225]
$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}$	$\xrightarrow{164}$	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2$	$3. \times 10^{-12}$	Tsang et Hampson 1986 [227]
$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2$	$\xrightarrow{165}$	$\text{C}_4\text{H}_2 + \text{H}$	$8.6 \times 10^{-16} T^{1.8} e^{474/T}$	Opansky et Leone 1996a [201]
$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3$	$\xrightarrow{166}$	$2 \text{ C}_2\text{H}_2$	$1.6 \times 10^{-12}$	Tsang et Hampson 1986 [227]
$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$	$\xrightarrow{167}$	$\text{C}_4\text{H}_4 + \text{H}$	$7.8 \times 10^{-11} e^{134/T}$	Opansky et Leone 1996b [202]
$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5$	$\xrightarrow{168}$	$\text{C}_3\text{H}_3 + \text{CH}_3$	$3. \times 10^{-11}$	Tsang et Hampson 1986 [227]
$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5$	$\xrightarrow{169}$	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	$3. \times 10^{-12}$	id.
$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6$	$\xrightarrow{170}$	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$	$3.5 \times 10^{-11} e^{2/T}$	Opansky et Leone 1996b [202]
$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_3\text{H}_5$	$\xrightarrow{171}$	$\text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	$1.2 \times 10^{-11}$	Tsang 1991 [226]
$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6$	$\xrightarrow{172}$	$\text{CH}_3\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3$	$2. \times 10^{-11}$	id.
$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6$	$\xrightarrow{173}$	$\text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_2$	$6. \times 10^{-12}$	id.
$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_3\text{H}_7$	$\xrightarrow{174}$	$\text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_5$	$2. \times 10^{-11}$	Tsang 1988 [225]
$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_3\text{H}_7$	$\xrightarrow{175}$	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_2$	$1. \times 10^{-11}$	id.
$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_3\text{H}_8$	$\xrightarrow{176}$	$\text{C}_3\text{H}_7 + \text{C}_2\text{H}_2$	$7.8 \times 10^{-11} e^{3/T}$	Hoobler et al. 1997 [165]

Tableau 4.6 - *Suite*

Réactions		Vitesses	Références	
$C_2H_2 + C_2H_3$	$\xrightarrow{177}$	$C_4H_4 + H$	$3.32 \times 10^{-12} e^{-2516/T}$	Fahr et Stein 1989 [145]
$C_2H_2 + C_3H_2$	$\xrightarrow{178}$	$C_4H_2 + {}^3CH_2$	$5. \times 10^{-13}$	Homann et Schweinfurth 1981 [162]
$C_2H_2 + C_3H_3$	$\xrightarrow{179}$	$C_4H_2 + CH_3$	$2. \times 10^{-13}$	id.
$C_2H_2 + C_3H_7$	$\xrightarrow{180}$	$C_2H_4 + C_3H_5$	$1.2 \times 10^{-12} e^{-4531/T}$	Tsang 1988 [225]
$C_2H_3 + C_2H_3$	$\xrightarrow{181}$	$C_4H_6$	$1.2 \times 10^{-10}$	Fahr et al. 1991 [142]
$C_2H_3 + C_2H_3$	$\xrightarrow{182}$	$C_2H_2 + C_2H_4$	$2.4 \times 10^{-11}$	id.
$C_2H_3 + C_2H_4$	$\xrightarrow{183}$	$C_4H_6 + H$	$8.3 \times 10^{-13} e^{-3676/T}$	Tsang et Hampson 1986 [227]
$C_2H_3 + C_2H_5$	$\xrightarrow{184}$	$C_3H_5 + CH_3$	$6.1 \times 10^{-47} T^{11.25} e^{3289/T}$	id.
$C_2H_3 + C_2H_5$	$\xrightarrow{185}$	$2 C_2H_4$	$8. \times 10^{-13}$	id.
$C_2H_3 + C_2H_5$	$\xrightarrow{186}$	$C_2H_2 + C_2H_6$	$8. \times 10^{-13}$	id.
$C_2H_3 + C_2H_6$	$\xrightarrow{187}$	$C_2H_4 + C_2H_5$	$9.98 \times 10^{-22} T^{3.3} e^{-5285/T}$	id.
$C_2H_3 + C_3H_5$	$\xrightarrow{188}$	$CH_2CCH_2 + C_2H_4$	$4. \times 10^{-12}$	Tsang 1991 [226]
$C_2H_3 + C_3H_5$	$\xrightarrow{189}$	$C_3H_6 + C_2H_2$	$8. \times 10^{-12}$	id.
$C_2H_3 + C_3H_6$	$\xrightarrow{190}$	$C_4H_6 + CH_3$	$1.2 \times 10^{-12} e^{-2520/T}$	id.
$C_2H_3 + C_3H_6$	$\xrightarrow{191}$	$C_3H_5 + C_2H_4$	$3.68 \times 10^{-24} T^{3.5} e^{-2356/T}$	id.
$C_2H_3 + C_3H_7$	$\xrightarrow{192}$	$C_3H_6 + C_2H_4$	$2. \times 10^{-12}$	Tsang 1988 [225]
$C_2H_3 + C_3H_7$	$\xrightarrow{193}$	$C_3H_8 + C_2H_2$	$2. \times 10^{-12}$	id.
$C_2H_3 + C_3H_8$	$\xrightarrow{194}$	$C_3H_7 + C_2H_4$	$1. \times 10^{-21} T^{3.3} e^{-5285/T}$	id.
$C_2H_4 + C_2H_5$	$\xrightarrow{195}$	$C_2H_6 + C_2H_3$	$1. \times 10^{-21} T^{3.13} e^{-9063/T}$	Tsang et Hampson 1986 [227]
$C_2H_5 + C_2H_5 + M$	$\xrightarrow{196}$	$C_4H_{10} + M$	$k_0 = 6.59 \times 10^{-6} T^{-6.39} e^{-301/T}$ $k_\infty = 1.26 \times 10^{-11} e^{-96/T}$	Laufer et al. 1983 [178]
$C_2H_5 + C_2H_5$	$\xrightarrow{197}$	$C_2H_6 + C_2H_4$	$2.74 \times 10^{-11} e^{-402/T}$	Ivin et Steacie 1951 [170]
$C_2H_5 + C_3H_5$	$\xrightarrow{198}$	$CH_2CCH_2 + C_2H_6$	$1.6 \times 10^{-12} e^{66/T}$	Tsang 1991 [226]
$C_2H_5 + C_3H_5$	$\xrightarrow{199}$	$C_3H_6 + C_2H_4$	$4.3 \times 10^{-12} e^{66/T}$	id.
$C_2H_5 + C_3H_6$	$\xrightarrow{200}$	$C_2H_6 + C_3H_5$	$3.7 \times 10^{-24} T^{3.5} e^{-3340/T}$	id.
$C_2H_5 + C_3H_7$	$\xrightarrow{201}$	$C_3H_6 + C_2H_6$	$2.4 \times 10^{-12}$	Tsang 1988 [225]
$C_2H_5 + C_3H_7$	$\xrightarrow{202}$	$C_3H_8 + C_2H_4$	$1.9 \times 10^{-12}$	id.
$C_2H_5 + C_3H_8$	$\xrightarrow{203}$	$C_2H_6 + C_3H_7$	$1.5 \times 10^{-24} T^{3.65} e^{-4600/T}$	id.
$C_2H_6 + C_3H_5$	$\xrightarrow{204}$	$C_3H_6 + C_2H_5$	$3.9 \times 10^{-22} T^{3.3} e^{-9986/T}$	Tsang 1991 [226]
$C_2H_6 + C_3H_7$	$\xrightarrow{205}$	$C_3H_8 + C_2H_5$	$4.2 \times 10^{-25} T^{3.82} e^{-4550/T}$	Tsang 1988 [225]
$C_3H_5 + C_3H_5$	$\xrightarrow{206}$	$CH_2CCH_2 + C_3H_6$	$1.4 \times 10^{-13} e^{132/T}$	Tsang 1991 [226]
$C_3H_5 + C_3H_7$	$\xrightarrow{207}$	$2 C_3H_6$	$2.4 \times 10^{-12} e^{66/T}$	id.
$C_3H_5 + C_3H_7$	$\xrightarrow{208}$	$CH_2CCH_2 + C_3H_8$	$1.2 \times 10^{-12} e^{66/T}$	id.
$C_3H_5 + C_3H_8$	$\xrightarrow{209}$	$C_3H_6 + C_3H_7$	$3.9 \times 10^{-22} T^{3.3} e^{-9986/T}$	id.
$C_3H_6 + C_3H_7$	$\xrightarrow{210}$	$C_3H_8 + C_3H_5$	$3.7 \times 10^{-24} T^{3.5} e^{-3340/T}$	id.
$C_3H_7 + C_3H_7$	$\xrightarrow{211}$	$C_3H_8 + C_3H_6$	$2.8 \times 10^{-12}$	Tsang 1988 [225]
$C_4H_2^*$	$\xrightarrow{212}$	$C_4H_2$	Limite supérieure: $1000 s^{-1}$	Lisy et Klemperer 1980 & Zwier et Allen 1996 [182, 239]
$C_4H_2^* + N_2$	$\xrightarrow{213}$	$C_4H_2 + N_2$	Limite supérieure: $1.4 \times 10^{-15}$	Wendt <i>et al.</i> , 1979 & Zwier et Allen 1996 [230, 239]
$N_2$	$\xrightarrow{214}$	$2 N(^4S)$	$1. \times 10^{-16} s^{-1}$ (GCR, 100-800 km)	Lara et al. 1996 [50]
$N(^4S) + H + M$	$\xrightarrow{215}$	$NH + M$	$5. \times 10^{-32}$	Brown 1973 [127]
$N(^4S) + C + M$	$\xrightarrow{216}$	$CN + M$	$9.41 \times 10^{-33}$	Kley et al. 1974 [175]
$N(^4S) + CH$	$\xrightarrow{217}$	$CN + H$	$2.67 \times 10^{-10} T^{-0.09}$	Brownsword et al. 1996 [129]
$N(^4S) + N(^4S) + M$	$\xrightarrow{218}$	$N_2 + M$	$8.27 \times 10^{-34} e^{490/T}$	Campbell et Thrush 1967 [132]
$N(^4S) + CN$	$\xrightarrow{219}$	$N_2 + C$	$3.24 \times 10^{-13} e^{1770/T}$	Atakan et Wolfrum 1992 [117]
$N(^4S) + CH_3$	$\xrightarrow{220}$	$HCN + H_2$	$6. \times 10^{-12}$	Marston et al. 1989 [184]
$N(^4S) + CH_3$	$\xrightarrow{221}$	$H_2CN + H$	$5.6 \times 10^{-11}$	id.
$N(^4S) + H_2CN$	$\xrightarrow{222}$	$HCN + NH$	$1. \times 10^{-10} e^{-200/T}$	Nesbitt et al. 1990 [194]
$N(^4S) + C_2N$	$\xrightarrow{223}$	$2 CN$	$1. \times 10^{-10}$	Whyte et Phillips 1983 [232]

Tableau 4.6 - *Suite*

Réactions		Vitesses	Références	
NH + NH	$\xrightarrow{224}$	$\text{N}_2 + 2 \text{H}$	$1.16 \times 10^{-9}$	Meaburn et Gordon 1968 [186]
CN + H <sub>2</sub>	$\xrightarrow{225}$	HCN + H	$2.23 \times 10^{-21} T^{3.31} e^{-756/T}$	Sun et al. 1990 [223]
CN + CH <sub>4</sub>	$\xrightarrow{226}$	HCN + CH <sub>3</sub>	$5.15 \times 10^{-16} T^{1.53} e^{-504/T}$	Yang et al. 1993 [235]
CN + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$\xrightarrow{227}$	HC <sub>3</sub> N + H	$5.67 \times 10^{-9} T^{-0.55} e^{-4/T}$	Yang et al. 1992b [234]
CN + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$\xrightarrow{228}$	HCN + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	$3.66 \times 10^{-12} T^{0.7} e^{-28/T}$	Sims et al. 1993 & Monks et al. 1993 [216, 188]
CN + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$\xrightarrow{229}$	HCN + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$5.91 \times 10^{-12} T^{0.22} e^{58/T}$	Sims et al. 1993 [216]
CN + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$\xrightarrow{230}$	HCN + C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	$3.58 \times 10^{-15} T^{1.14} e^{284/T}$	Hess et al. 1989 [160]
CN + HCN	$\xrightarrow{231}$	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> + H	$6.31 \times 10^{-17} T^{1.57} e^{-50/T}$	Zabarnick et Lin 1989 [236]
HCN + H + M	$\xrightarrow{232}$	H <sub>2</sub> CN + M	$k_0 = 4.4 \times 10^{-24} T^{-2.73} e^{-3855/T}$ $k_\infty = 5.5 \times 10^{-11} e^{-2438/T}$	Tsang 1991 [226]
HCN + C <sub>2</sub> H	$\xrightarrow{233}$	HC <sub>3</sub> N + H	$5.26 \times 10^{-12} e^{-770/T}$	Hoobler et Leone 1997 [164]
H <sub>2</sub> CN + H	$\xrightarrow{234}$	HCN + H <sub>2</sub>	$1.4 \times 10^{-10} e^{-200/T}$	Nesbitt et al. 1990 [194]
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> + C	$\xrightarrow{235}$	C <sub>2</sub> N + CN	$3. \times 10^{-11}$	Whyte et Phillips 1983 [232]
C <sub>3</sub> N + H <sub>2</sub>	$\xrightarrow{236}$	HC <sub>3</sub> N + H	$1.2 \times 10^{-11} e^{-998/T}$	Analogie, k(C <sub>2</sub> H + H <sub>2</sub> )
C <sub>3</sub> N + CH <sub>4</sub>	$\xrightarrow{237}$	HC <sub>3</sub> N + CH <sub>3</sub>	$1.2 \times 10^{-11} e^{-491/T}$	Analogie, k(C <sub>2</sub> H + CH <sub>4</sub> )
C <sub>3</sub> N + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$\xrightarrow{238}$	HC <sub>3</sub> N + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$3.5 \times 10^{-11} e^{2/T}$	Analogie, k(C <sub>2</sub> H + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )
C <sub>3</sub> N + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$\xrightarrow{239}$	HC <sub>3</sub> N + C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	$6 \times 10^{-12}$	Analogie, k(C <sub>2</sub> H + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\xrightarrow{240}$	suie	$2.5 \times 10^{-11}$	Tsang et Hampson 1986 [227]
CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H + CH	$\xrightarrow{241}$	suie	$4.6 \times 10^{-10}$	Butler et al. 1981 [130]
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> + CH <sub>3</sub>	$\xrightarrow{242}$	suie	$1.69 \times 10^{-10} T^{-0.32} e^{66/T}$	Tsang 1991 [226]
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$\xrightarrow{243}$	suie	$5.3 \times 10^{-14} e^{-3500/T}$	id.
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$\xrightarrow{244}$	suie	$1. \times 10^{-14} e^{-5776/T}$	id.
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	$\xrightarrow{245}$	suie	$1.7 \times 10^{-11} e^{132/T}$	id.
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$\xrightarrow{246}$	suie	$1. \times 10^{-14} e^{-5776/T}$	id.
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	$\xrightarrow{247}$	suie	$3.4 \times 10^{-11} e^{66/T}$	id.
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + CH <sub>3</sub>	$\xrightarrow{248}$	suie	$1.19 \times 10^{-13} e^{-3260/T}$	Kinsman et Roscoe 1994 [173]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	$\xrightarrow{249}$	suie	$1.2 \times 10^{-12} e^{-3240/T}$	Tsang 1991 [226]
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	$\xrightarrow{250}$	suie	$1.6 \times 10^{-11}$	Tsang 1988 [225]
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$\xrightarrow{251}$	suie	$3.24 \times 10^{-14} e^{-3070/T}$	Kerr et Parsonage 1972 [172]
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\xrightarrow{252}$	suie	$3.3 \times 10^{-11}$	Tsang 1988 [225]
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	$\xrightarrow{253}$	suie	$1.7 \times 10^{-11}$	id.
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + CH	$\xrightarrow{254}$	suie + H	$1.9 \times 10^{-10} e^{240/T}$	Baulch et al. 1992 [119]
C <sub>4</sub> H + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$\xrightarrow{255}$	suie + H	$2.9 \times 10^{-16} T^{1.8} e^{474/T}$	Analogie, k(C <sub>2</sub> H + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )/3
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H	$\xrightarrow{256}$	suie + H	$8.6 \times 10^{-16} T^{1.8} e^{474/T}$	Analogie, k(C <sub>2</sub> H + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> + C <sub>4</sub> H	$\xrightarrow{257}$	suie + H	$2.9 \times 10^{-16} T^{1.8} e^{474/T}$	Analogie, k(C <sub>2</sub> H + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )/3
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>*</sup> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$\xrightarrow{258}$	suie + 2 H	$3.5 \times 10^{-13}$	Seki <i>et al.</i> , 1986 & Zwier et Allen 1996 [213, 239]
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>*</sup> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$\xrightarrow{259}$	suie + 2 H	$4.2 \times 10^{-13}$	Zwier et Allen 1996 [239]
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>*</sup> + CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	$\xrightarrow{260}$	suie + 2 H	$1.6 \times 10^{-13}$	id.
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>*</sup> + CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	$\xrightarrow{261}$	suie + CH <sub>3</sub> + H	$2.3 \times 10^{-13}$	id.
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>*</sup> + CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	$\xrightarrow{262}$	suie + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$2.5 \times 10^{-13}$	id.
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>*</sup> + CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	$\xrightarrow{263}$	suie + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	$8.7 \times 10^{-14}$	id.
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>*</sup> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$\xrightarrow{264}$	suie + 2 H	$1.6 \times 10^{-13}$	id.
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>*</sup> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$\xrightarrow{265}$	suie + CH <sub>3</sub> + H	$4.1 \times 10^{-13}$	id.
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>*</sup> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$\xrightarrow{266}$	suie + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$2.5 \times 10^{-13}$	id.
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>*</sup> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$\xrightarrow{267}$	suie + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	$4.9 \times 10^{-14}$	id.
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>*</sup> + C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	$\xrightarrow{268}$	suie + 2 H	$1. \times 10^{-12}$	id.
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>*</sup> + C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	$\xrightarrow{269}$	suie + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$8.2 \times 10^{-13}$	id.
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	$\xrightarrow{270}$	suie	$7.25 \times 10^{-14} e^{-9261/T}$	Lungard et Heicklen 1984 [183]

Tableau 4.6 - *Suite*

Réactions			Vitesses	Références
$C_4H_6 + CH_3$	$\xrightarrow{271}$	suie	$1.35 \times 10^{-13} e^{-2063/T}$	Kerr et Parsonage 1972 [172]
$C_4H_6 + C_2H_3$	$\xrightarrow{272}$	suie	$2.45 \times 10^{-12} T^{-0.17} e^{-1630/T}$	Westmoreland et al. 1989 [231]
$C_4H_{10} + CH$	$\xrightarrow{273}$	suie	$4.4 \times 10^{-10} e^{28/T}$	Baulch et al. 1992 [119]
$C_4H_{10} + {}^3CH_2$	$\xrightarrow{274}$	suie	$4.3 \times 10^{-12}$	Halberstadt et Crump 1973 [157]
$N(^4S) + C_2H_6$	$\xrightarrow{275}$	suie	$4. \times 10^{-16}$	Aleksandrov et al. 1990 [115]
$CN + C_2H_4$	$\xrightarrow{276}$	suie + H	$9.14 \times 10^{-13} T^{0.7} e^{-28/T}$	Sims et al. 1993 & Monks et al. 1993 [216, 188]
$CN + C_2N_2$	$\xrightarrow{277}$	suie	$2.19 \times 10^{-21} T^{2.7} e^{-325/T}$	Yang et al. 1992a [233]
$HCN + C_2H_3$	$\xrightarrow{278}$	suie + H	$1. \times 10^{-12} e^{-900/T}$	Monks et al. 1993 [188]
$C_3N + C_2H_2$	$\xrightarrow{279}$	suie + H	$8.6 \times 10^{-16} T^{1.8} e^{474/T}$	Analogie, $k(C_2H + C_2H_2)$
$C_3N + C_2H_4$	$\xrightarrow{280}$	suie + H	$7.8 \times 10^{-11} e^{134/T}$	Analogie, $k(C_2H + C_2H_4)$
$C_3N + C_4H_2$	$\xrightarrow{281}$	suie + H	$8.6 \times 10^{-16} T^{1.8} e^{474/T}$	Analogie, $k(C_2H + C_2H_2)$
$C_3N + HC_3N$	$\xrightarrow{282}$	suie + H	$8.6 \times 10^{-16} T^{1.8} e^{474/T}$	Analogie, $k(C_2H + C_2H_2)$
$HC_3N + C_2H$	$\xrightarrow{283}$	suie + H	$8.6 \times 10^{-16} T^{1.8} e^{474/T}$	Analogie, $k(C_2H + C_2H_2)$
$HC_3N + C_4H$	$\xrightarrow{284}$	suie + H	$8.6 \times 10^{-16} T^{1.8} e^{474/T}$	Analogie, $k(C_2H + C_2H_2)/3$

4.5.3 Réactions chimiques liées à  $C_2H_2^*$ Tableau 4.7 – *Liste des réactions liées à  $C_2H_2^*$* 

Réactions			Vitesses	Références
$C_2H_2 + h\nu$	$\xrightarrow{285}$	$C_2H_2^*$	$\lambda < 150nm : 0.6; other : 0.82$	Complémentaire de R5 et R6
$C_2H_2^*$	$\xrightarrow{286}$	$C_2H_2$	Limite supérieure: $1000 s^{-1}$	Lisy et Klemperer 1980 & Zwier et Allen 1996 [182, 239]
$C_2H_2^* + N_2$	$\xrightarrow{287}$	$C_2H_2 + N_2$	Limite supérieure: $1.4 \times 10^{-15}$	Wendt <i>et al.</i> , 1979 & Zwier et Allen 1996 [230, 239]
$C_2H_2^* + C_2H_2$	$\xrightarrow{288}$	$C_4H_2 + 2 H$	$3.5 \times 10^{-13}$	Seki <i>et al.</i> , 1986 & Zwier et Allen 1996 [213, 239]
$C_2H_2^* + C_4H_2$	$\xrightarrow{289}$	suie + 2 H	$1.8 \times 10^{-12}$	Analogie, $k(C_4H_2^* + C_4H_2)$



# Chapitre 5

## Le modèle photochimique de base: une dimension

### 5.1 Description du modèle

Ce modèle photochimique à une dimension a été conçu et développé par Dominique Toubanc (Toubanc *et al.*, 1995 [104]). Au cours de cette thèse, il a juste été modifié de manière à prendre en compte le champ de rayonnement calculé avec le modèle de transmission du flux à trois dimensions (Chapitre 3) et à tenir compte de la latitude (Paragraphe 5.2). Nous nous attachons ici à le passer en revue, car ce modèle sert de base au modèle photochimique à deux dimensions développé au Chapitre 6.

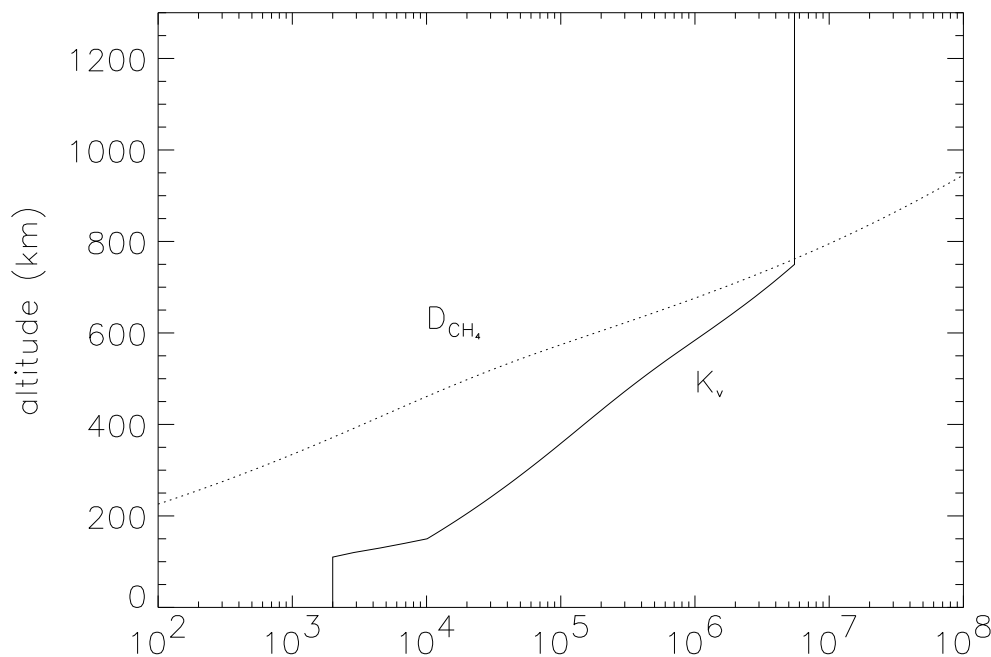
Pour chaque espèce contenue dans le modèle, celui-ci prend en compte toutes les réactions chimiques et de photodissociation la concernant, et résout l'équation de continuité dépendant du temps en incluant la diffusion moléculaire et turbulente de cette espèce, sur 130 niveaux verticaux de 10 km d'épaisseur.

#### 5.1.1 Aspects physiques

##### Diffusion verticale

Cette diffusion regroupe deux phénomènes distincts: la diffusion moléculaire et la diffusion verticale turbulente. L'atmosphère étant composée essentiellement d'azote moléculaire, les coefficients de diffusion moléculaire sont pris par rapport à ce gaz [102]. Pour tenir compte des mouvements verticaux dus au transport turbulent ou de grande échelle, les modèles à une dimension ont recours à un coefficient de diffusion (Hunten, 1975 [41]). Le profil de celui-ci en fonction de l'altitude est choisi pour reproduire au mieux les observations qui peuvent être faites à différents niveaux dans l'atmosphère. Dans le cas de Titan, les observations de HCN dans la stratosphère et les observations du taux de méthane vers 1000 km d'altitude servent de contraintes pour établir le profil de ce coefficient. Toubanc *et al.* (1995) et Lara *et al.* (1996) [104, 50] ont discuté différents profils grâce à leurs modèles respectifs. La différence entre les deux profils préconisés est faible (facteur 2 sous l'homopause). Dans le cadre de ce chapitre, nous allons montrer que cette simple représentation du transport ne permet pas de décrire correctement les échanges latitudinaux

ayant lieu dans l'atmosphère et influançant largement la composition stratosphérique. Le choix du coefficient étant fondé, dans les modèles à une dimension, sur la comparaison aux observations dans la stratosphère, il n'a ici que peu d'importance. Le choix du profil décrit par Toubanc *et al.* (1995) [104] (Figure 5.1) permet, avec le schéma chimique utilisé, une comparaison satisfaisante aux observations stratosphériques, et il a été adopté pour notre travail. Le Chapitre 6 consacré au modèle photochimique à deux dimensions reviendra sur les phénomènes de transport.



**Figure 5.1** – Profil du coefficient de diffusion turbulente utilisé dans le modèle à une dimension (Toubanc *et al.*, 1995), ainsi que du coefficient de diffusion moléculaire du méthane dans l'azote (Unité:  $cm^2.s^{-1}$ ).

## Condensation

Au niveau de la tropopause, de nombreux composés atteignent leur pression de saturation, et condensent. Les lois reliant la pression de vapeur saturante d'un corps à la température ne sont pas toutes connues avec précision aux températures troposphériques de Titan. Celles qui ont été utilisées sont données dans le Tableau 5.1. Certaines de ces relations nécessitent une extrapolation importante pour les températures stratosphériques et troposphériques, et sont donc très incertaines.

Pour modéliser ce piège froid, nous utilisons un traitement simple: tous les constituants de l'atmosphère sont contraints de rester à des pressions partielles inférieures à leur pression de saturation. Dans leur modèle, Lara *et al.* (1996) [50] ont utilisé une modélisation plus sophistiquée: les taux de condensation sont calculés en suivant la méthode décrite par

**Tableau 5.1** – Pressions de vapeur saturante:  $\log_{10} P_s$ 

Corps	Expression	Domaine de température (K)	Réf.
CH <sub>4</sub>	$4.42507 - 1165560.7/T^4 + 115352.19/T^3 - 4055.6016/T^2 - 453.92414/T$	67-90.65	[68, 174]
CH <sub>4</sub>	$3.901408 - 154567.02/T^3 + 1598.8512/T^2 - 437.54809/T$	90.65-111.65	[68, 174]
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$6.09748 - 1644.1/T + 7.2333 \log_{10} (1000/T)$	80-145	[68]
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$1.5477 - 1038.1 (1/T - 0.011) + 16537 (1/T - 0.011)^2$	< 89	[68, 2]
	$8.724 - 901.6/(T - 2.555)$	89-104	[68, 2]
	$50.79 - 1703/T - 17.141 \log_{10} T$	104-120	[68, 2]
	$6.74756 - 585/(T - 18.16)$	120-155	[68, 2]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$10.01 - 1085/(T - 0.561)$	30-90	[68, 80]
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	$5.5206 - 1374.76/T + 1.2665 \log_{10} T$	162-200	[50]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$8.13809 - 1150.12/T$	> 88	[238]
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$8.16173 - 1176/T$	105-165	[68, 238]
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	$5.3817 - 3300.5/T + 16.63415 \log_{10} (1000/T)$	127-249	[68]
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	$6.953 - 957/(T - 43.15)$	200-300	[207]
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	$8.032581 - 1441.42/T$	181-282	[68, 211]
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$8.446 - 1461.2/T$	128-196	[68, 238]
HCN	$8.6165 - 1516.5/(T - 26.2)$	202-260	[2]
HC <sub>3</sub> N	$36.725 - 2749.46/T - 10.46 \log_{10} T$	160-210	[121]
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	$7.454 - 1832/T$	177-196	[49]

Unités: atm pour CH<sub>4</sub>, mm Hg pour les autres).

Romani *et al.* (1993) [81], utilisant la croissance des cristaux. Avec cette méthode, ces auteurs concluent qu'hormis CH<sub>4</sub>, aucun corps ne semble avoir une sursaturation notable. Ceci justifie le traitement simple que nous utilisons. Pour le cas du méthane, nous avons la possibilité d'introduire un facteur de sursaturation, influençant ainsi sa fraction molaire au-dessus de la tropopause. Nous utilisons pour les résultats présentés un facteur de 1,2 (pour un taux de méthane de 2%).

### 5.1.2 Conditions aux limites

La photodissociation du méthane durant quelques milliards d'années pose un problème de renouvellement pour conserver le taux actuel de méthane dans l'atmosphère. Plusieurs hypothèses sont avancées: une évolution périodique de l'atmosphère avec un apport de méthane occasionnel (épisode volcanique, source extérieure...) [56, 57], ou une source continue de méthane à la surface (océan (hypothèse plutôt écartée à l'heure actuelle), lacs, réservoirs sous la surface...) [58, 91, 64]. La mission Cassini-Huygens pourra peut-être apporter des éléments de réponse à cette importante question. En ce qui concerne le modèle photochimique, les échelles de temps considérées sont trop courtes pour que choi-



sir une hypothèse soit indispensable. Toutefois, nous compensons la photodissociation du méthane (et sa condensation dans la troposphère) par un apport à la surface sous forme de flux additionnel. Pour l'azote, la perte relative au cours du temps est moindre et la compensation des pertes par photodissociation est négligeable dans le modèle photochimique.

En haut de l'atmosphère, deux phénomènes sont également pris en compte par l'introduction d'un flux: l'échappement de Jeans de l'hydrogène atomique et moléculaire et l'apport d'azote atomique dû à la dissociation de l'azote moléculaire par les électrons magnétosphériques (voir Paragraphe 4.3.3). A ces flux, des études faites par Dominique Toubanc sur un modèle photochimique à une dimension incluant l'ionosphère (Galand *et al.*, 1999 [30]) semblent montrer qu'il serait possible d'ajouter un flux d'acétylène ( $C_2H_2$ ) produit par des réactions mettant en jeu les ions de la thermosphère. Cela n'est pour le moment pas pris en compte.

### 5.1.3 Schéma numérique

Le schéma numérique utilisé est décrit en détail dans la thèse de Dominique Toubanc [102] et dans Toubanc *et al.* (1995) [104]. Nous ne reprendrons ici que le principe. Le système d'équations de continuité décrivant l'évolution des espèces chimiques est construit de la façon suivante:

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} = -\frac{1}{n} \text{div}(\Phi_i) + \frac{P_i}{n} - L_i y_i \quad (5.1)$$

où  $n_i$  est la densité de l'espèce  $i$  ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $n$  est la densité de l'atmosphère ( $\text{cm}^{-3}$ ), et  $y_i = n_i/n$  est la fraction molaire de l'espèce  $i$ . Les fractions molaires sont les variables que nous suivront tout au long de ce travail.  $\Phi_i$  est le flux de l'espèce  $i$  (transport),  $P_i$  est le taux de production chimique ( $\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ) et  $L_i$  est le taux de destruction chimique ( $\text{s}^{-1}$ ). Le flux  $\Phi_i$  (diffusion verticale) est donné par l'équation

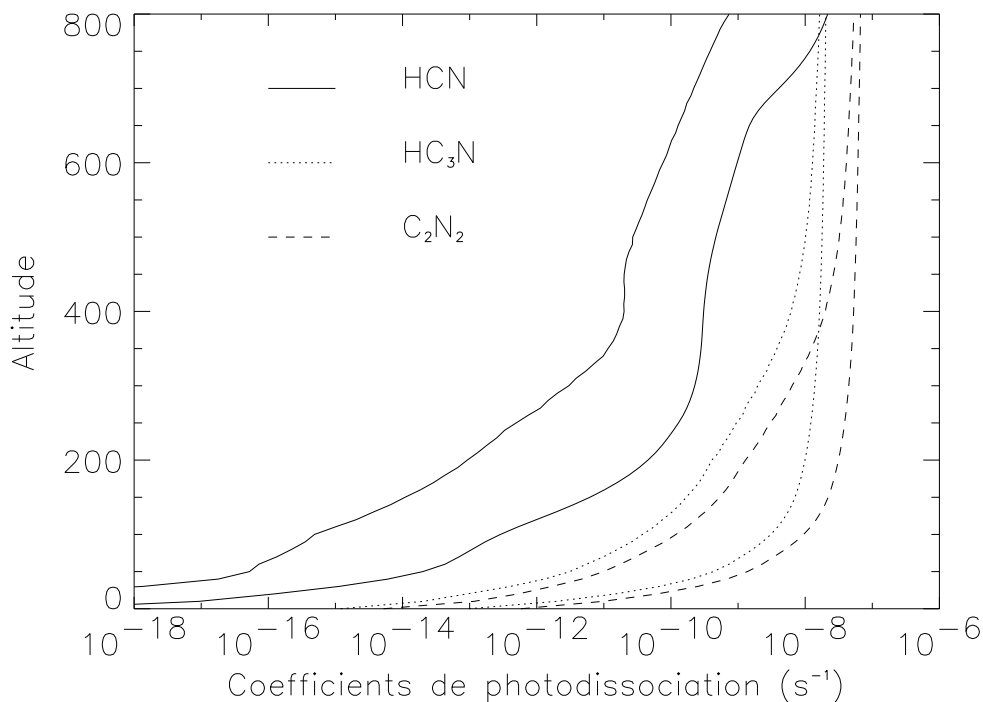
$$\Phi_i = -(K + D_i) \left[ \frac{dn_i}{dr} + \frac{n_i}{T} \frac{dT}{dr} \right] - n_i \left[ \frac{K}{H} + \frac{D_i}{H_i} \right], \quad (5.2)$$

avec  $K$  le coefficient de diffusion turbulente ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $D_i$  le coefficient de diffusion moléculaire dans l'azote ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $H$  et  $H_i$  les hauteurs d'échelle pour la pression et la pression partielle de l'espèce  $i$  (cm).

Le système d'équations différentielles fonction du temps est linéarisé par une méthode de Crank-Nicholson puis résolu en utilisant la méthode LU d'inversion matricielle. Cette méthode est précise à l'ordre 2. Le pas d'intégration initial est fixé à  $10^{-7}$  s, puis est réajusté après chaque itération.

## 5.2 Influence de la latitude

La version du modèle dont nous discuterons les résultats dans ce paragraphe est celle adaptée pour calculer les profils de composition pour une latitude donnée, en suivant le cycle des saisons. Les coefficients de photodissociation des espèces prises en compte sont recalculés en permanence, de manière à suivre l'évolution du flux actinique au cours du



**Figure 5.2** – Coefficients de photodissociation de  $\text{HCN}$ ,  $\text{HC}_3\text{N}$  et  $\text{C}_2\text{N}_2$  au solstice d’hiver, à l’équateur (valeurs hautes) et à  $70^\circ\text{N}$  (valeurs basses).

temps. Ces résultats ont été obtenus avant d’avoir définitivement arrêté la photochimie, celle utilisée lors de ces calculs diffère donc en certains points de celle présentée au Chapitre 4. Toutefois, l’utilisation de celle-ci ne remettrait pas en cause les conclusions de ce paragraphes, qui concernent le comportement de la composition en fonction de la latitude, comportement lié à la représentation du champ ultraviolet et à celle de la dynamique atmosphérique.

### 5.2.1 L’hiver à haute latitude

Afin d’expliquer l’enrichissement en nitriles des hautes latitudes au printemps (observé par Voyager dans l’hémisphère nord), Yung proposa en 1987 [113] une hypothèse selon laquelle les nitriles, en hiver, continueraient d’être produits à haute altitude (zone encore éclairée par le soleil), seraient transportés dans la stratosphère où la nuit polaire les protégeraient de la photodissociation (voir Paragraphe 1.2.3). Afin d’explorer cette hypothèse, nous avons tout d’abord comparé le comportement des coefficients de photodissociation de  $\text{HCN}$  (source des radicaux  $\text{CN}$ ), de  $\text{HC}_3\text{N}$  et de  $\text{C}_2\text{N}_2$  en hiver entre l’équateur et  $70^\circ\text{N}$  (Figure 5.2).

On peut voir sur cette figure qu’effectivement, les deux latitudes présentent des profils différents: aux altitudes stratosphériques (70 - 250 km environ), la différence entre  $70^\circ\text{N}$  et l’équateur est plus importante qu’aux altitudes mésosphériques (300-500 km environ). Ceci tendrait à renforcer l’idée qu’à hautes latitudes, les basses altitudes peuvent être

enrichies. Toutefois, il faut remarquer également que dans la mésosphère, le taux de photodissociation de HCN est beaucoup plus faible à haute latitude, ce qui peut conduire à une moindre production des nitriles à ces altitudes.

Pour savoir si ce comportement peut être à l'origine de l'enrichissement observé, il faut maintenant explorer l'aspect dynamique du problème. Le transport simple vers la basse atmosphère d'espèces synthétisées plus haut suffit-il, ou doit-on chercher une explication plus complexe mettant en jeu une dynamique à deux (voire trois) dimensions? Le modèle photochimique à une dimension permet d'avancer des premiers éléments de réponse.

### 5.2.2 Résultats

Le modèle photochimique a été utilisé à différentes latitudes, sur plusieurs années de Titan, jusqu'à obtention d'oscillations régulières et répétitives pour tous les composés. La composition est obtenue pour les deux solstices et les deux équinoxes, comme fonction de la latitude. Le comportement saisonnier et latitudinal est similaire pour tous les composés.

#### Oscillations saisonnières

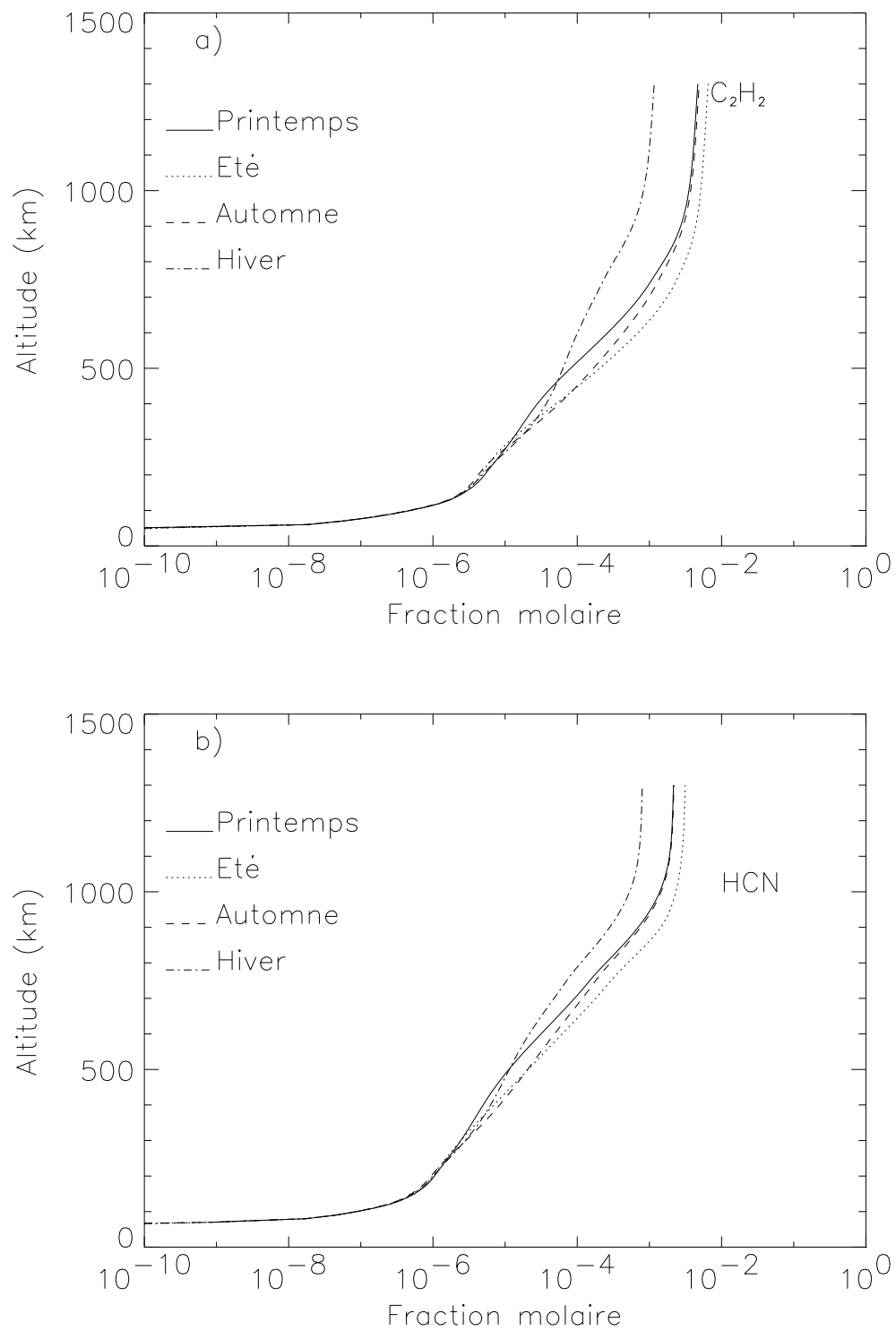
L'oscillation des coefficients de photodissociation induit des oscillations dans la composition de l'atmosphère jusque dans la haute stratosphère. L'amplitude de ces oscillations est d'autant plus grande que la latitude est élevée. La Figure 5.3 présente les profils de  $C_2H_2$  et HCN à  $70^\circ N$  en fonction de la saison. Au-dessous d'environ 200 km, la composition à une latitude donnée n'est plus affectée par le cycle saisonnier. Ainsi, deux latitudes symétriques ont, si l'on en croit ce modèle, la même composition dans la basse stratosphère, tout au long de l'année. Ceci est en contradiction avec les observations de la sonde Voyager I, où les hautes latitudes sortant de l'hiver présentent dans la basse stratosphère une composition clairement différente de l'autre hémisphère. Il y a donc dans les observations une asymétrie entre printemps et automne que ne reproduit pas ce modèle.

#### Variations latitudinales

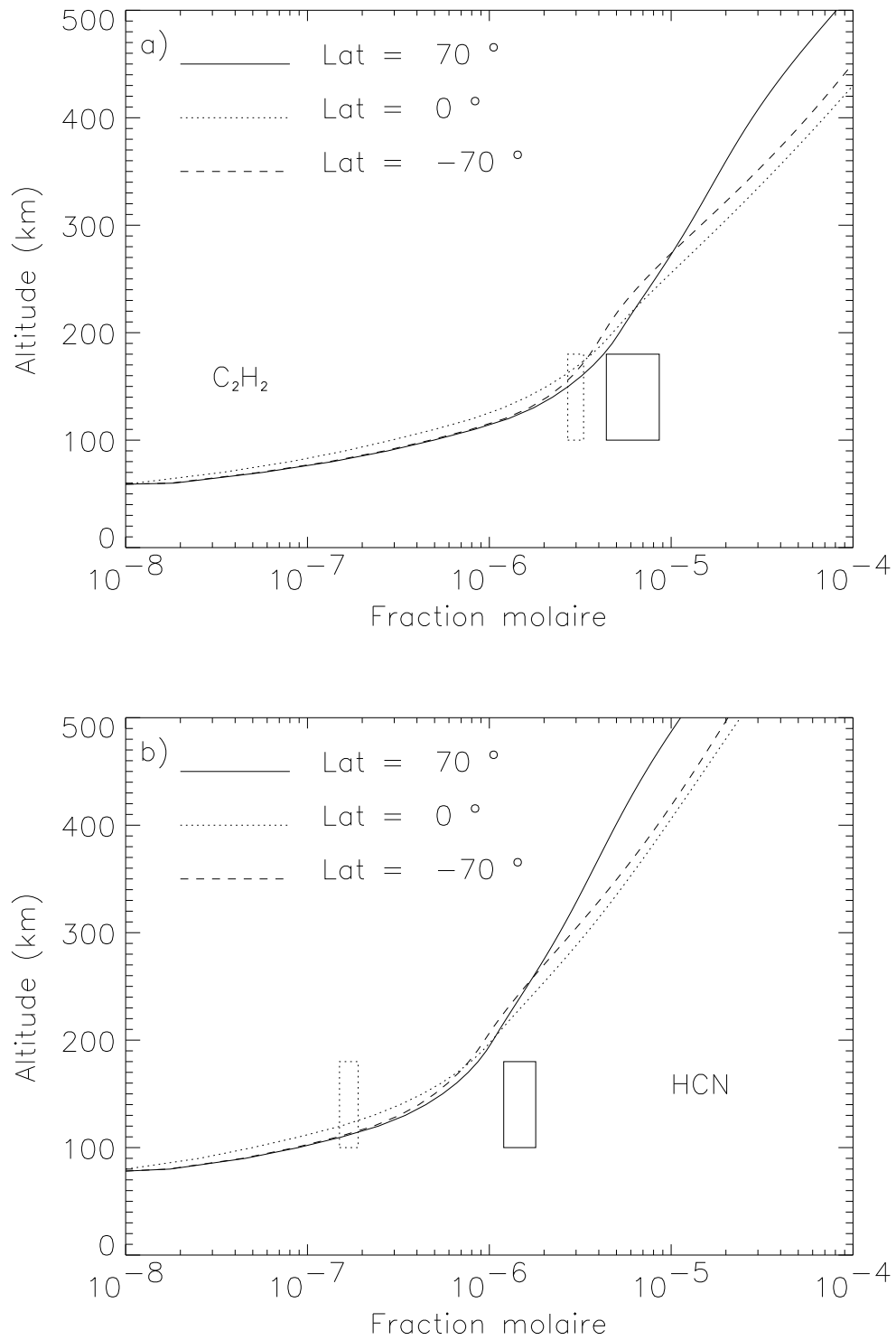
Dans ce paragraphe, les variations latitudinales de la composition produites par le modèle à l'équinoxe de printemps sont comparées à celles observées par Voyager I. La Figure 5.4 présente les profils de  $C_2H_2$  et HCN à l'équateur,  $70^\circ N$  et  $70^\circ S$ , pour la basse atmosphère. Les observations Voyager à l'équateur et à  $70^\circ N$  y sont inscrites pour comparaison (Coustenis et Bézard, 1995 [15]).

Trois observations peuvent être faites à partir de cette figure:

- (1) Les variations latitudinales sont symétriques par rapport à l'équateur dans la basse stratosphère, ainsi qu'il a déjà été vu dans le paragraphe précédent.
- (2) Il y a un enrichissement relatif de la basse stratosphère (par rapport à la mésosphère) pour  $70^\circ N$ , sortant de l'hiver. Ceci est cohérent avec l'hypothèse émise par Yung ainsi qu'avec les résultats discutés au Paragraphe 5.2.1. Cet aspect est général pour tous les composés, dans ce modèle.



**Figure 5.3** – Comportement saisonnier de (a)  $C_2H_2$  et (b)  $HCN$  à  $70^\circ N$ .



**Figure 5.4** – Comportement latitudinal de (a)  $C_2H_2$  et (b)  $HCN$  à l'équinoxe de printemps nord. Les cadres représentent les observations Voyager à l'équateur et à  $70^\circ N$  (Coustenis et Bézard, 1995 [15]).

- (3) Cet enrichissement relatif de la basse stratosphère pour les hautes latitudes a pour conséquence de maintenir leur composition stratosphérique à des taux comparables à ceux de l'équateur, malgré un net appauvrissement de la mésosphère.

## Conclusion

Ce modèle à une dimension ne peut donc pas expliquer les variations de composition observées par Voyager, malgré le traitement réaliste du flux ultraviolet. Dans ce modèle, le transport des composés n'est modélisé que par un coefficient de diffusion turbulente, dont le profil est maintenu constant en toutes circonstances. Il semble donc qu'il soit nécessaire de prendre en considération des phénomènes de transport plus complexes pour reproduire les observations. Les travaux de ce chapitre complètent la publication déjà citée au Chapitre 3 et reproduite en annexe (page 161): **Actinic fluxes in Titan's atmosphere, from one to three dimensions: Application to high-latitude composition**, Sébastien Lebonnois et Dominique Toubanc, *Journal of Geophysical Research*, vol. 104, n° E9, pp. 22025–22034, septembre 1999.

Dans le chapitre suivant, les efforts de modélisation ont été poursuivis dans le sens d'un modèle photochimique à deux dimensions (altitude-latitude), prenant en compte le transport des espèces par la dynamique atmosphérique de grande échelle telle qu'elle a pu être entrevue grâce à un modèle de circulation générale.



## Chapitre 6

# Le modèle photochimique à deux dimensions

### 6.1 Présentation

Afin d'explorer l'importance d'une bonne représentation des phénomènes de transport dans la basse atmosphère sur la compréhension des variations latitudinales de composition observées par Voyager, nous avons entrepris de développer un modèle photochimique à deux dimensions (altitude-latitude) dont le principal avantage est de pouvoir inclure de façon plus réaliste le transport des espèces chimiques par la dynamique à grande échelle, telle qu'elle peut être décrite par un modèle de circulation générale. Ce nouveau modèle est construit sur les mêmes bases que le modèle à une dimension présenté précédemment. La modélisation du transport dans la basse atmosphère a un impact très important sur la composition, aussi bien sur le plan des profils verticaux que sur les variations latitudinales dans la zone correspondant aux observations de Voyager I.

### 6.2 Dynamique atmosphérique et processus de transport

#### 6.2.1 Changement de point de vue

Dans les modèles photochimiques à une dimension, le transport des espèces par la dynamique atmosphérique doit être paramétré. Le mélange vertical est alors pris en compte grâce au formalisme de la diffusion, en utilisant un coefficient de diffusion dite « turbulente », dépendant de l'altitude. Le profil vertical de ce coefficient  $K_v$  doit être réglé en fonction des observations faites sur la composition de l'atmosphère considérée (voir par exemple Hunten, 1975 [41]). Cependant, il faut bien garder à l'esprit que ce coefficient ad-hoc cache un grand nombre de phénomènes physiques de transport, ce qui limite grandement les performances des modèles à une dimension lorsque ces phénomènes deviennent complexes. Dans le cas de la basse atmosphère de Titan, l'étude comparative réalisée par Lara *et al.* (1996) [50] sur différents profils de  $K_v$  résume bien les limites de cette approche: en effet, ces auteurs montrent clairement qu'il ne leur est pas possible de reproduire toutes



les valeurs observées avec un seul profil vertical de ce coefficient. Même si on peut argumenter que la chimie peut être en cause, le problème mis en évidence dans cet article est bien réel. De plus, et nous l'avons bien vu dans le précédent chapitre, cette approche rend vaine toute tentative de modélisation de phénomènes mettant en jeu des échanges horizontaux, comme les variations latitudinales de la composition stratosphérique observées par Voyager.

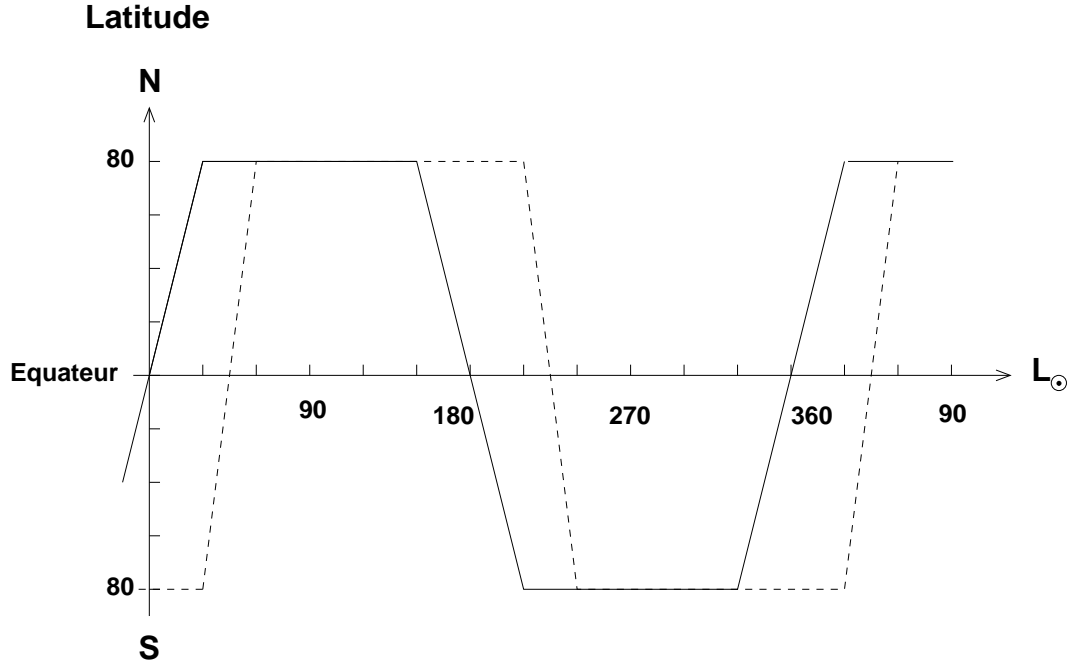
Dans le cadre du modèle photochimique à deux dimensions développé dans ce chapitre, nous avons introduit une description de la circulation générale dans la basse atmosphère ( $z < 500$  km: troposphère, stratosphère et mésosphère), ce qui permet un traitement beaucoup plus réaliste du transport des espèces chimiques. L'influence du coefficient  $K_v$  sur la composition stratosphérique est alors grandement réduite, le contrôle des variations verticales comme horizontales de la composition étant désormais assuré par la circulation générale.

### 6.2.2 Circulation méridienne

La dynamique de la stratosphère de Titan a été étudiée grâce au modèle de circulation générale du L.M.D. (Hourdin *et al.*, 1995 [39]), ainsi que par Tokano *et al.* très récemment (1999) [97]. Pour des raisons pratiques et de stabilité numérique, il n'était pas facile d'utiliser dans notre modèle les vents directement issus de ces modèles. Nous en avons donc reconstruit une description analytique plus commode, respectant les caractéristiques des circulations obtenues par les GCM.

La circulation méridienne moyenne obtenue par le GCM du L.M.D. correspond à une cellule de Hadley allant d'un pôle à l'autre, avec ascendance en été et subsidence en hiver. Au moment de l'équinoxe, l'ascendance se déplace vers l'autre pôle. Durant ce renversement de la circulation, les vents perdent de leur vigueur (vitesses divisées par un facteur de l'ordre de trois). Ainsi, à l'équinoxe, deux cellules de Hadley sont présentes, avec l'ascendance à l'équateur et les subsidences aux pôles. Dans le cas du modèle de Tokano *et al.*, la circulation obtenue est très similaire. Toutefois, lorsque des conditions asymétriques sont prises en compte au niveau des taux de refroidissement (aérosols, composition chimique), le moment du renversement de la circulation est déphasé par rapport à l'équinoxe, d'environ une demi-saison. La durée du renversement est alors plus courte. Nous avons reproduit la position approximative de l'ascendance au cours du temps pour ces deux modèles dans la Figure 6.1.

Cependant, le modèle du L.M.D. prédit également une forte activité d'ondes planétaires (en particulier autour du niveau  $p \sim 1$  mbar), dont le rôle essentiel est de redistribuer du moment cinétique vers l'équateur. Ces ondes transitoires horizontales ne sont pas représentées dans la description analytique de la circulation axisymétrique. Pourtant, elles jouent sûrement un rôle dans le transport des espèces chimiques. Le mélange horizontal dû à ces ondes doit donc aussi être paramétré. Nous avons pour cela introduit une diffusion horizontale, dont le coefficient  $K_h$  est estimé à partir du transport horizontal de moment cinétique par les transitoires.



**Figure 6.1** – Latitude du bord ascendant des cellules de Hadley en fonction de la longitude solaire. La ligne continue représente le cas d'un renversement à l'équinoxe (modèle de Hourdin et al., 1995). Dans le cas représenté par la ligne pointillée (Tokano et al., 1999), le renversement intervient sur une durée plus courte, avec une demi-saison de retard sur l'équinoxe.

### 6.2.3 Vents synthétiques

Le point de départ de la reconstruction des vents est un profil moyen de la composante verticale de la vitesse, obtenue par le GCM:  $w_0(z)$ . Le GCM n'allant pas plus haut que 300 km, nous avons extrapolé  $w_0(z)$  de manière à faire décroître cette vitesse exponentiellement vers zéro à 500 km. Le profil  $w_0(z)$  utilisé est indiqué Figure 6.2a. Le déplacement de masse correspondant (exprimé en  $\text{kg.s}^{-1}$ ) est calculé à l'aide de  $m_0(z)$ , qui est la masse moyenne d'un élément de volume du modèle à l'altitude  $z$ :

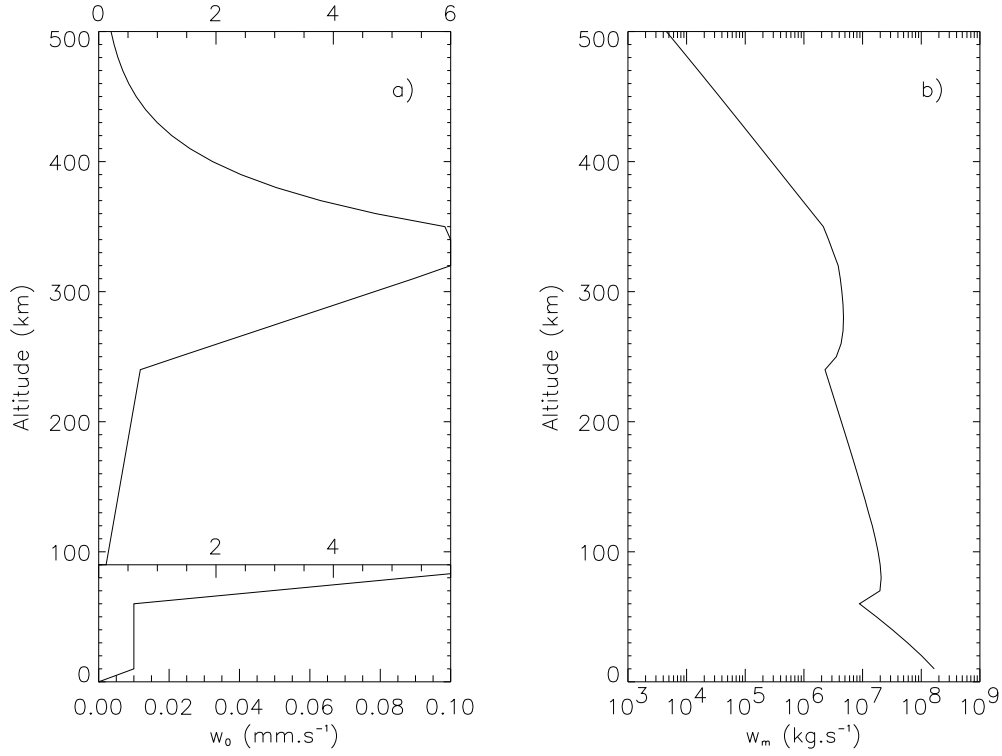
$$w_m(z) = w_0(z) \frac{m_0(z)}{\Delta z}, \quad (6.1)$$

où  $\Delta z$  est le pas vertical (10 km). Ce profil est présenté Figure 6.2b.

Pour synthétiser les variations latitudinales et saisonnières de la vitesse verticale, nous avons construit un facteur dépendant du temps et de la latitude,  $f(\phi_i, L_\odot)$ , où  $\phi_i$  est la latitude d'un point donné de la grille et  $L_\odot$  est la longitude solaire. Ce facteur est sinusoidal, variant de 1 au pôle ascendant à -1 au pôle descendant. Pendant le renversement de la cellule de Hadley,  $f(\phi_i, L_\odot)$  se décompose en deux sinusoides, dont le point maximum suit la latitude de l'ascendance,  $\phi_A$ . La forme générale de  $f$  se présente donc ainsi:

$$\phi_i > \phi_A : f(\phi_i, L_\odot) = \cos \left[ \pi \frac{\phi_i - \phi_A}{\phi_A - \phi_N} \right] \quad (6.2)$$

$$\phi_i < \phi_A : f(\phi_i, L_\odot) = \cos \left[ \pi \frac{\phi_A - \phi_i}{\phi_A + \phi_N} \right], \quad (6.3)$$



**Figure 6.2** – (a) Profil de  $w_0(z)$  utilisé dans la synthèse artificielle des vents méridiens. (b) Profil du déplacement de masse vertical correspondant.

où  $\phi_N = 80^\circ$  est la latitude du point de grille correspondant au pôle nord. Lorsque  $\phi_A \neq \pm\phi_N$ ,  $f(\phi_A)$  est doublé pour assurer la conservation de la masse. Afin de reproduire l'affaiblissement de la vitesse des vents pendant le renversement, le facteur  $f$  décroît pour atteindre un minimum lorsque la latitude ascendante est l'équateur (un tiers de sa valeur du solstice). La composante verticale du déplacement de masse en tout point de la grille est finalement obtenue par

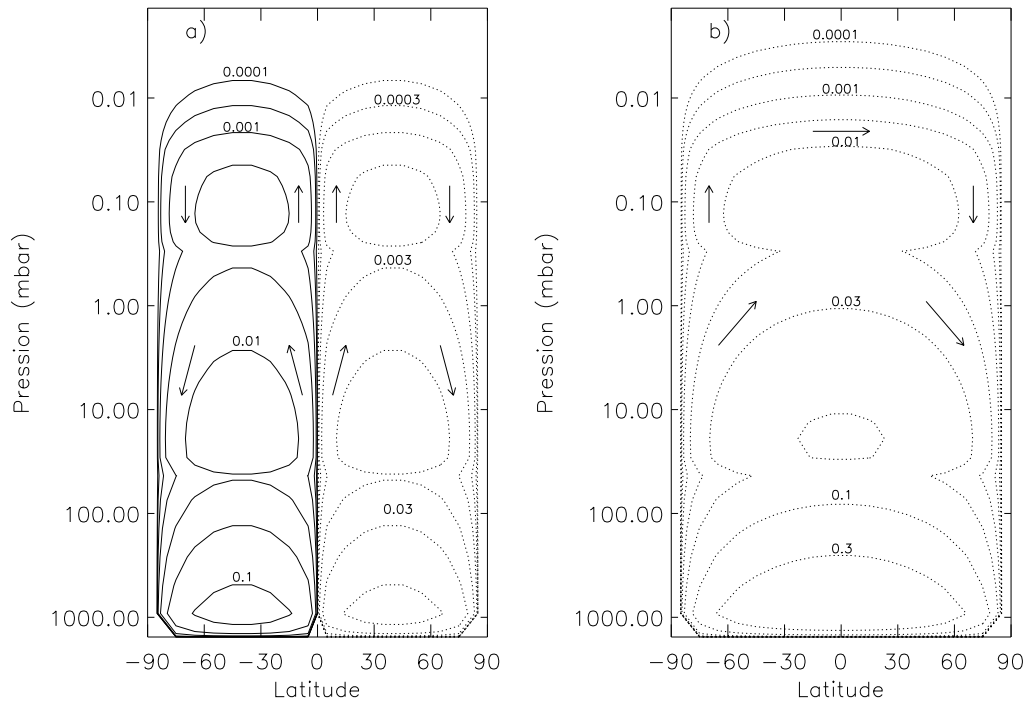
$$w_m(\phi_i, z, L_\odot) = f(\phi_i, L_\odot) w_0(z) \frac{m_0(z)}{\Delta z}. \quad (6.4)$$

La composante méridienne du déplacement de masse  $v_m(\phi_i, z, L_\odot)$  est ensuite calculée par conservation de la masse (la divergence du déplacement de masse doit être nulle pour chaque point de la grille).

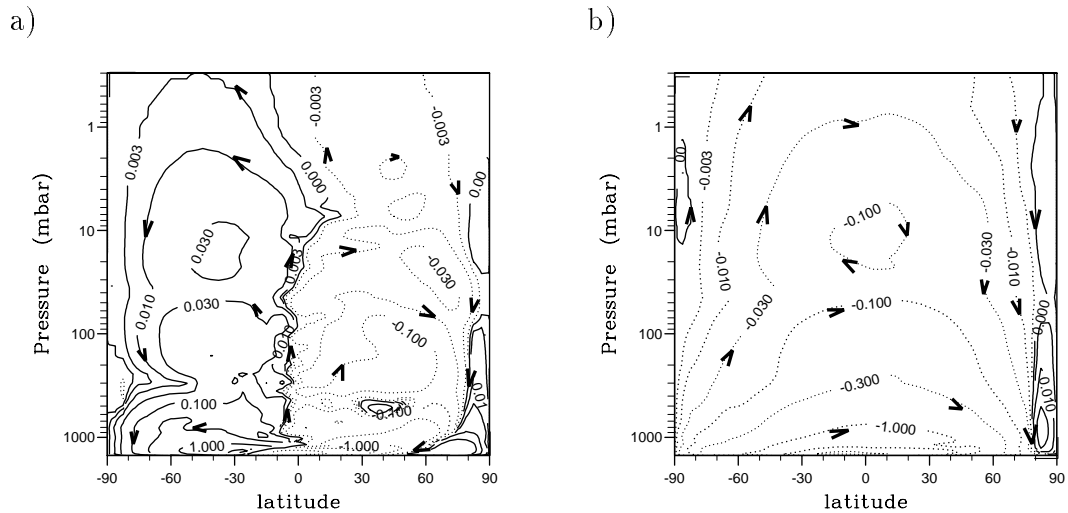
La fonction de courant pour cette circulation synthétique, calculée par

$$\Psi(\phi_i, z, L_\odot) = \sum_z^\infty v_m(\phi_i, z', L_\odot), \quad (6.5)$$

est représentée sur la Figure 6.3 pour le solstice (hiver nord) et au moment du renversement. Cette figure doit être comparée aux résultats du GCM: la Figure 6 de Hourdin *et al.* (1995) est reproduite Figure 6.4. Le cœur de la cellule de Hadley mésosphérique étant situé au-dessous de 300 km, la forme de l'extrapolation réalisée pour  $w_0(z)$  entre sa valeur maximale et 500 km n'a que peu d'influence sur la structure atmosphérique.



**Figure 6.3** – Fonctions de courant des vents méridiens reconstruits, en  $10^9 \text{ kg.s}^{-1}$ . La rotation est directe pour les lignes continues, dans le sens des aiguilles d’une montre pour les pointillés. (a) Renversement saisonnier et (b) solstice d’hiver nord.



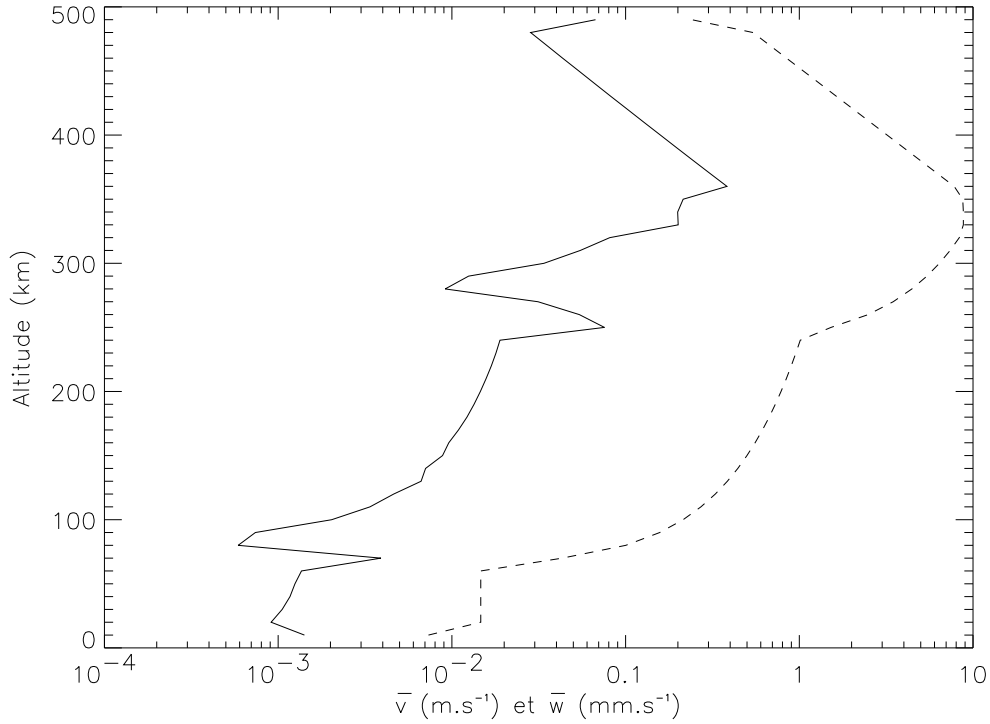
**Figure 6.4** – Fonctions de courant des vents méridiens issus du GCM (moyenne zonale), en  $10^9 \text{ kg.s}^{-1}$ , pour (a) le solstice d’hiver nord et (b) l’équinoxe de printemps. Figure reproduite de la Figure 6 de Hourdin et al., 1995 [39].

A partir des déplacements de masse  $w_m(\phi_i, z)$  et  $v_m(\phi_i, z)$  au solstice, nous avons également calculé les valeurs quadratiques moyennes  $\overline{w}(z)$  et  $\overline{v}(z)$  des composantes verticale et méridienne de la vitesse:

$$\overline{w}(z) = \left[ \frac{1}{N_\phi} \sum_{\phi_i} \left( w_m(\phi_i, z) \frac{\Delta z}{m(\phi_i, z)} \right)^2 \right]^{1/2} \text{ et} \quad (6.6)$$

$$\overline{v}(z) = \left[ \frac{1}{N_\phi} \sum_{\phi_i} \left( v_m(\phi_i, z) \frac{\Delta \phi(R_T + z)}{m(\phi_i, z)} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (6.7)$$

où  $m(\phi_i, z)$  est la masse d'un élément de volume,  $N_\phi = 17$  est le nombre de latitudes dans le modèle,  $\Delta \phi = 10^\circ$  est la largeur en latitude d'un point de grille et  $R_T$  est le rayon de Titan. Les profils verticaux de  $\overline{w}(z)$  (en  $\text{mm.s}^{-1}$ ) et de  $\overline{v}(z)$  (en  $\text{m.s}^{-1}$ ) sont présentés dans la Figure 6.5.



**Figure 6.5** – *Profils verticaux des vents reconstruits: moyennes quadratiques (selon la latitude) des composantes méridienne  $\overline{v}$  (ligne continue, en  $\text{m.s}^{-1}$ ) et verticale  $\overline{w}$  (ligne pointillée, en  $\text{mm.s}^{-1}$ ) de la vitesse.*

#### 6.2.4 Diffusion turbulente horizontale

Le mélange horizontal des espèces chimiques par les ondes transitoires a été introduit sous la forme d'une diffusion horizontale. Le flux entre deux éléments de volume adjacents

(latitudes  $\phi$  et  $\phi + 1$ , distance radiale  $r$  fixée) est

$$\Phi_{\phi+\frac{1}{2}} = -\frac{nK_h}{r} \left( \frac{\partial y}{\partial \phi} \right)_{\phi+\frac{1}{2}}, \quad (6.8)$$

où  $K_h$  est le coefficient de diffusion turbulente horizontale. Le terme de divergence entrant dans le système d'équations de continuité est évalué par

$$\frac{\delta y}{\delta t} = \frac{1}{r^2 \cos \phi \Delta \phi^2} \left[ \frac{K_h^\phi + K_h^{\phi+1}}{2} \cos(\phi + \frac{1}{2}) (y_{\phi+1} - y_\phi) + \frac{K_h^\phi + K_h^{\phi-1}}{2} \cos(\phi - \frac{1}{2}) (y_{\phi-1} - y_\phi) \right]. \quad (6.9)$$

L'évaluation du coefficient  $K_h$  n'est pas immédiate, il nous a donc fallu faire un certain nombre d'hypothèses. Dans un premier temps,  $K_h$  a été considéré comme uniforme en latitude. Ensuite, nous avons évalué de manière grossière ce coefficient par l'intermédiaire du transport de moment cinétique par les ondes transitoires  $|v'\mu'|$ :

$$K_h \sim \frac{|v'\mu'| R_T}{\mu}, \quad (6.10)$$

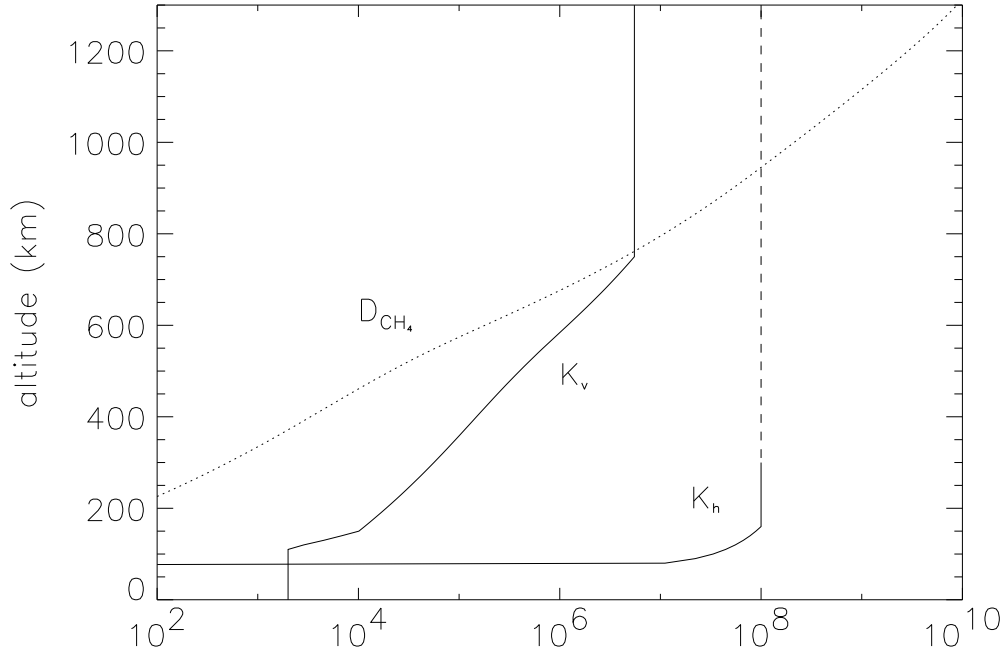
où  $\mu$  est le moment cinétique et  $R_T$  le rayon de Titan. Nous obtenons ainsi le profil de  $K_h$  en fonction de l'altitude dans la stratosphère. Ce profil, extrapolé pour des altitudes supérieures, est présenté Figure 6.6. Les travaux récents de David Luz (Observatoire de Lisbonne) en collaboration avec Frédéric Hourdin sur ce sujet devraient permettre dans un proche avenir d'améliorer nettement l'évaluation de ce coefficient.

### 6.2.5 Diffusion turbulente verticale

L'introduction de la représentation directe du transport par la dynamique de grande échelle dans la basse atmosphère a nettement réduit l'influence de la diffusion turbulente verticale. Toutefois, le coefficient  $K_v$  reste incontournable pour la modélisation de la haute atmosphère ( $z > 500$  km) et conserve un rôle important dans les échanges qui s'opèrent au milieu de l'atmosphère. Le profil de ce coefficient donné dans Toubanc *et al.* (1995), rappelé dans la Figure 6.6, permet de reproduire le taux de méthane déduit par Smith *et al.* (1982) [89]. Nous avons donc continué à l'utiliser. Le manque de connaissances sur la moyenne atmosphère (300-600 km) ne permet pas de raffiner ce choix. Dans la thermosphère, la nouvelle analyse des données Voyager I/UVS par Vervack et ses collaborateurs [107, 108] apporte de nouvelles contraintes sur la composition. Cependant, nous n'avons utilisé ces résultats très récents que dans une simulation préliminaire, pour laquelle nous avons seulement multiplié le profil de  $K_v$  par 10, sans chercher à l'affiner (voir Paragraphe 6.4.2).

### 6.2.6 Echelles de temps

Afin de se faire une première idée de l'importance relative de ces trois modes de transport, les échelles de temps correspondantes ont été évaluées en fonction de l'altitude. Pour le transport vertical, la dimension caractéristique est l'échelle de hauteur  $H(z) = \frac{k_B T(z)}{g(z) \overline{M}}$ , où  $k_B$  est la constante de Boltzman,  $g(z)$  le champ gravitationnel et  $\overline{M}$  la masse moléculaire moyenne. Pour le transport horizontal, la dimension caractéristique utilisée est la distance



**Figure 6.6** – Profil du coefficient de diffusion turbulente horizontale  $K_h$ , évalué à partir des résultats du GCM (Hourdin et al., 1995). Sont rappelés le coefficient de diffusion verticale  $K_v$  utilisé dans le modèle à une dimension, ainsi que le coefficient de diffusion moléculaire du méthane dans l'azote (Unité:  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

pôle-équateur  $L \sim 4000$  km. Les échelles de temps sont alors évaluées pour la diffusion par

$$\tau_v^K = \frac{H^2}{K_v} \quad \text{et} \quad \tau_h^K = \frac{L^2}{K_h}, \quad (6.11)$$

où les indices  $v$  et  $h$  signifient vertical et horizontal, et pour le transport par les vents par

$$\tau_v^V = \frac{H}{\bar{w}} \quad \text{et} \quad \tau_h^V = \frac{L}{\bar{v}}, \quad (6.12)$$

où  $\bar{w}$  et  $\bar{v}$  sont les moyennes quadratiques selon la latitude des composantes verticale et méridienne de la vitesse du vent, à une altitude donnée (voir Figure 6.5). Ces échelles de temps sont présentées en fonction de l'altitude dans le Tableau 6.1 en unités TY, TY =  $9,47 \times 10^8$  s étant la durée d'une année de Titan.

Dans toute la basse atmosphère où les vents ont été introduits ( $z < 500$  km), les courtes échelles de temps de la dynamique semblent indiquer que le transport par les vents est le processus dominant. Les conséquences seront donc importantes sur les distributions des composés, en particulier sur les profils verticaux. La diffusion horizontale n'a un temps caractéristique comparable à celui du vent méridien que dans la basse stratosphère, région où les ondes transitoires sont les plus présentes dans le GCM à trois dimensions. La diffusion verticale présente dans la mésosphère un temps caractéristique de l'ordre de

**Tableau 6.1** – Echelles de temps dynamiques  $\tau$ , en années de Titan ( $9,47 \times 10^8$  s).

	Vents Horizontaux	Vents Verticaux	Diffusion Horizontale	Diffusion Verticale	Altitude (km)
Turbopause				0,008	$\sim 800$
Haute atmosphère	—	—	2,5		
Mésopause	0,1	0,1	2	0,04	$\sim 550$
Mésosphère	0,04	0,01	2		
Stratopause	0,1	0,01	2	0,3	$\sim 250$
Stratosphère			2		
Tropopause	4	1	10	6	$\sim 50$
Troposphère	4	1	—	6	

celui des vents verticaux, cette région intermédiaire qui reste très méconnue sert donc de transition entre ces deux modes de transport.

### 6.3 Détails du modèle

Ce modèle photochimique utilise une grille de 130 niveaux en altitude (10 km d'épaisseur) par 17 latitudes ( $10^\circ$  de largeur) centrées sur  $80^\circ$  N à  $80^\circ$  S. Comme dans le cas du modèle à une dimension, la grille en altitude ne permet pas une représentation correcte de la troposphère. Toutefois, l'objectif principal est plus particulièrement la stratosphère, où la discrétisation est suffisante (environ 4 niveaux par échelle de hauteur). Comme indiqué au Paragraphe 3.3.2, plusieurs itérations ont été nécessaires entre le calcul du flux ultraviolet (à partir de la composition équatoriale issue du modèle photochimique), et les simulations photochimiques (utilisant le flux ultraviolet) pour rendre l'ensemble cohérent.

Le profil de température (Figure 1.1) est fixé indépendamment de la latitude et du temps. Dans les simulations de la circulation générale de l'atmosphère (troposphère et stratosphère) de Titan de Hourdin *et al.* (1995) [39], comme dans les variations latitudinales de la température calculées à partir des spectres observés par Voyager I/IRIS aux niveaux 0,4 et 1 mbar (Flasar et Conrath, 1990; Coustenis et Bézard, 1995 [28, 15]), les variations de la température ont une amplitude maximale d'environ 15 K. Ces variations n'ayant que peu d'influence sur les taux des réactions chimiques, nous les avons négligées. Cette incertitude ne fait que s'ajouter aux incertitudes beaucoup plus importantes liées aux valeurs d'un bon nombre de vitesses de réaction.

Les deux variations saisonnières imposées sont celles du flux ultraviolet et du champ de vitesse du vent (entre la surface et 500 km d'altitude). Les conditions aux limites ainsi que la condensation sont traitées de la même façon que dans le modèle à une dimension. Les paramètres ajustables du modèle sont: la force des vents (de manière globale), la phase du renversement saisonnier par rapport à l'équinoxe et le niveau des coefficients de diffusion verticale et horizontale (le profil dans son ensemble de l'un ou de l'autre peut être multiplié par un facteur fixé). Les valeurs de référence de ces paramètres sont celles



décrites précédemment, issues des simulations de Hourdin *et al.* (1995) et de Toubanc *et al.* (1995) (pour  $K_v$ ). Nous avons toutefois exploré la sensibilité des résultats de ce modèle à ces facteurs (Paragraphe 6.6).

Les équations de continuité sont évaluées pour chaque espèce chimique en chaque point de la grille en incluant aux équations du modèle précédent (Equation 5.1) les termes dus à la diffusion horizontale (Paragraphe 6.2.4, Equation 6.9) et au transport par les vents. Ce terme est calculé en utilisant un schéma de transport à volumes finis du second ordre, avec limitation de pente (Van Leer, 1977; Hourdin et Armengaud, 1999 [106, 37]). Pour ce calcul, la résolution en latitude est temporairement doublée afin de limiter l'impact de la diffusion numérique. Les équations sont alors résolues latitude par latitude selon la même méthode que pour le modèle à une dimension.

Pour se rapprocher de la méthode envisagée dans le cadre du couplage avec le modèle de circulation générale, nous avons codé et testé un nouveau schéma de résolution. Les deux variations saisonnières (champ de flux ultraviolet et champ de vitesse du vent) sont évaluées à intervalles de temps réguliers,  $\Delta t_c$ . L'advection et la diffusion horizontale des espèces chimiques sont estimées en moyenne sur  $\Delta t_c$ , et ces termes fixes  $D_i = (\partial y_i / \partial t)_{\text{dyn}}$  sont ajoutés aux équations de continuité:

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} = -\frac{1}{n} \text{div}(\Phi_i^v) + \frac{P_i}{n} - L_i y_i + D_i. \quad (6.13)$$

La mise à l'équilibre chimique est ensuite réalisée en faisant évoluer le pas de temps depuis  $10^{-7}$  s jusqu'à ce que l'intervalle de temps  $\Delta t_c$  soit écoulé. Cette méthode permet un découplage entre les calculs d'advection et de diffusion horizontale (qui seront évalués par le GCM) et le suivi de l'équilibre chimique. Nous avons testé ce nouveau schéma avec un intervalle  $\Delta t_c = 10^6$  s (ordre de grandeur d'un jour de Titan). Les résultats sont identiques à ceux obtenus avec le précédent schéma, pour des temps de calculs sensiblement égaux. Nous avons utilisé l'un ou l'autre sans distinction.

Les premiers résultats de ce nouveau modèle à deux dimensions ont montré la présence vers 500 km d'altitude d'un « nœud » dans la composition atmosphérique: à cette altitude, la composition ne dépend que peu de la latitude et de la saison. Cette particularité est liée au modèle, puisqu'elle se situe à la limite supérieure du transport dynamique (nous y reviendrons au Paragraphe 6.4.2). Nous l'avons cependant utilisée pour faire une variante du modèle: les temps de calcul étant très longs, nous avons dans certains cas abaissé le plafond à 500 km, en imposant comme nouvelle condition aux limites la conservation de la composition au cours du temps pour cette altitude.

Du fait des temps de calculs très longs, les simulations ont une durée limitée (de l'ordre de un à trois ans), ce qui n'est pas complètement satisfaisant. Toutefois, pour le développement de ce modèle et dans le cadre d'une première approche du rôle de la dynamique atmosphérique, un certain nombre de résultats peuvent être exploités.

## 6.4 Résultats

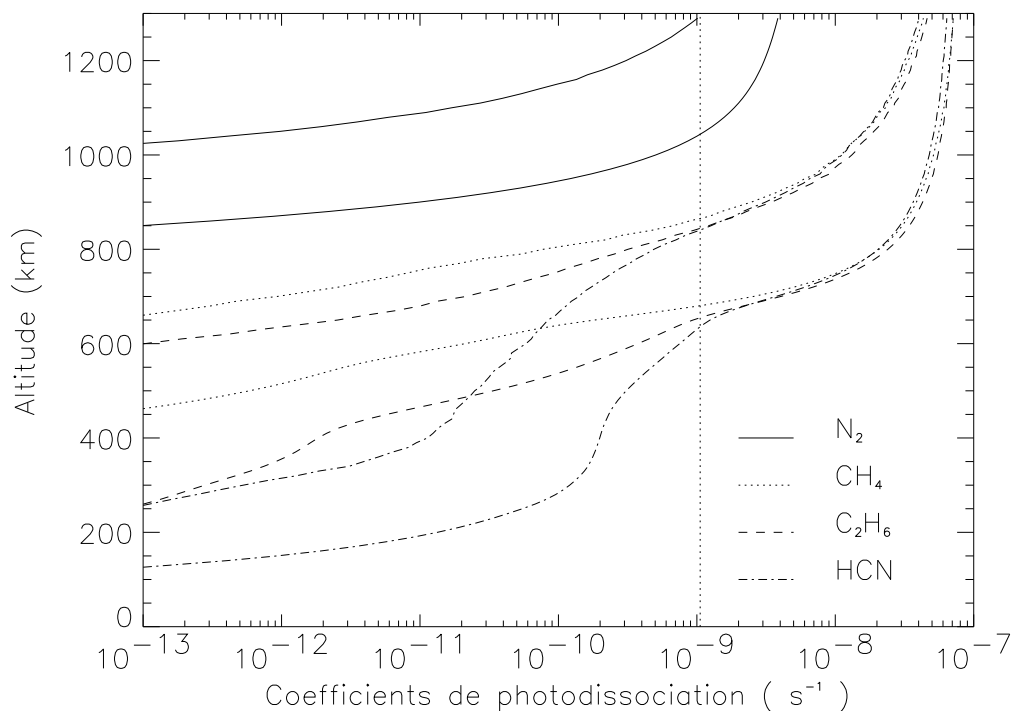
### 6.4.1 Photodissociation

Avant d'aborder en détail les résultats de ce modèle photochimique à deux dimensions, c'est à dire la composition obtenue après une simulation de l'évolution de l'atmosphère sur quelques années de Titan (de manière à avoir des oscillations saisonnières stables), simulation que nous qualifierons par la suite de référence, il est intéressant de regarder ce qui joue le rôle moteur dans la complexité de ce système chimique: la photodissociation. La Figure 6.7 présente les coefficients de photodissociation (en  $s^{-1}$ ) des principaux composés observés dans l'atmosphère de Titan, pour des conditions équatoriales (au printemps, mais à l'équateur ces coefficients dépendent très peu de la saison) et pour des conditions hivernales à  $70^\circ$  de latitude. Il apparaît sur ces graphes que l'effet saisonnier à hautes latitudes se traduit par une variation en altitude des zones de production et de destruction photochimiques, avec une amplitude de l'ordre de 200 km au niveau du cercle polaire.

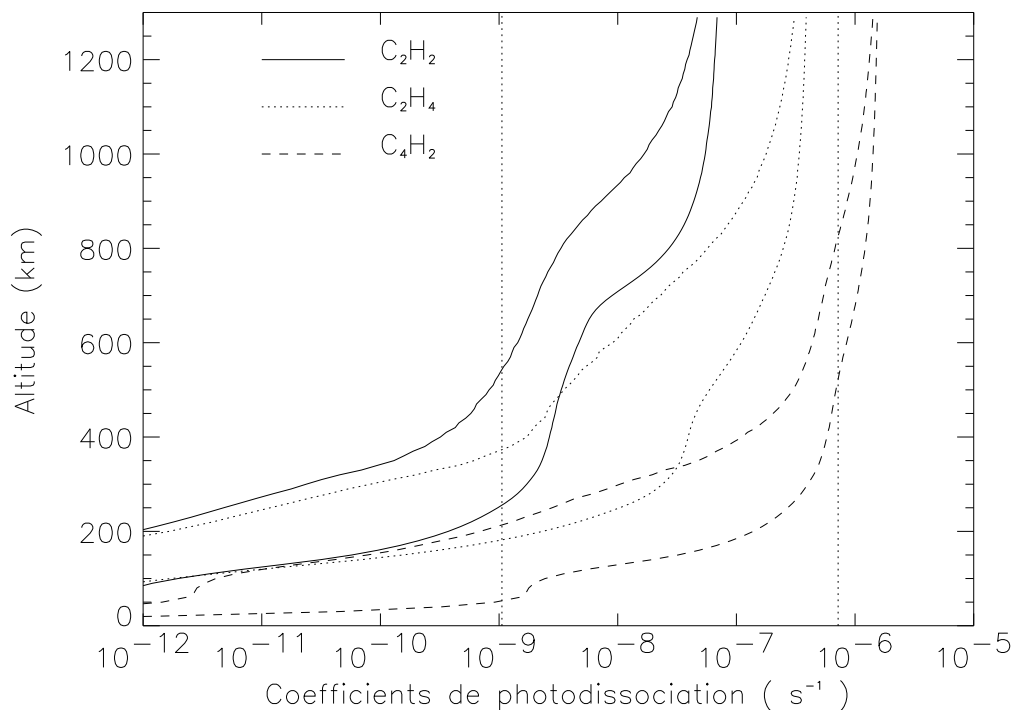
### Allène et méthylacétylène

Parmi les isomères de  $C_3H_4$ , seul le méthylacétylène ( $CH_3C_2H$ ) a été observé dans les spectres IRIS. Pourtant, allène et méthylacétylène ont le même comportement chimique et les modèles antérieurs ont fait intervenir une isomérisation de l'allène vers le méthylacétylène pour expliquer le niveau plus élevé de ce dernier (voir la discussion à ce sujet dans Yung *et al.*, 1984 [114]). Les travaux récents de Yves Bénilan et ses collaborateurs (Bénilan *et al.*, 1999 [122]) sur les sections efficaces d'absorption à faible température de ces corps ont amélioré la connaissance de leurs photodissociations respectives et permettent de mettre en avant une explication différente, liée aux plus forts coefficients d'absorption de  $CH_2CCH_2$  à basses températures. Le modèle photochimique décrit dans cette thèse reprend les valeurs obtenues par ce groupe. La Figure 6.8 confirme la distinction nette entre les deux isomères du point de vue de la photodissociation: un ordre de grandeur les sépare dans la stratosphère. Pour ce qui est des fractions molaires obtenues, outre que  $CH_3C_2H$  est sous-estimé par rapport aux observations Voyager — ce qui laisse supposer que tous les mécanismes concernant les  $C_3H_4$  ne sont pas compris —  $CH_2CCH_2$  est inférieur à  $CH_3C_2H$  d'un facteur de l'ordre de 4, ce facteur étant plus important vers le pôle printanier (enrichissement relatif légèrement inférieur pour l'allène). Cet écart est moins grand que pour les coefficients de photodissociation. Sans entrer dans le détail des mécanismes, ceci est lié au niveau d'hydrogène atomique dans la stratosphère, qui favorise la production de  $CH_2CCH_2$  via la réaction  $C_2H_3 + C_3H_5$  (R188). On peut néanmoins conclure qu'effectivement, ces nouvelles valeurs des sections efficaces d'absorption à basses températures suffisent à expliquer la plus grande abondance du méthylacétylène, sans faire appel à une hypothétique isomérisation.

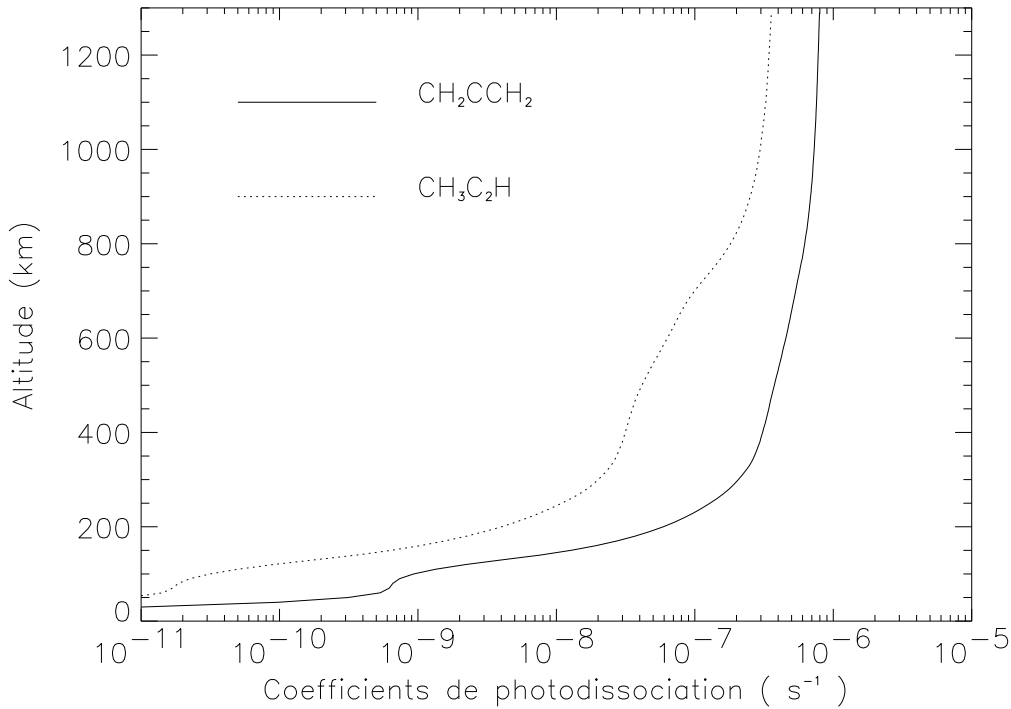
a)



b)



**Figure 6.7** – Coefficients de photodissociation de divers composés observés dans l'atmosphère de Titan, pour l'équateur (printemps, valeurs supérieures) et  $70^\circ \text{ N}$  (hiver, valeurs inférieures). (a)  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  et  $\text{HCN}$ . (b)  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_4\text{H}_2$ . Pour repère, sont également indiquées les échelles de temps annuelle ( $1/\text{TY} \sim 1 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ ) et journalière ( $\sim 1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ).



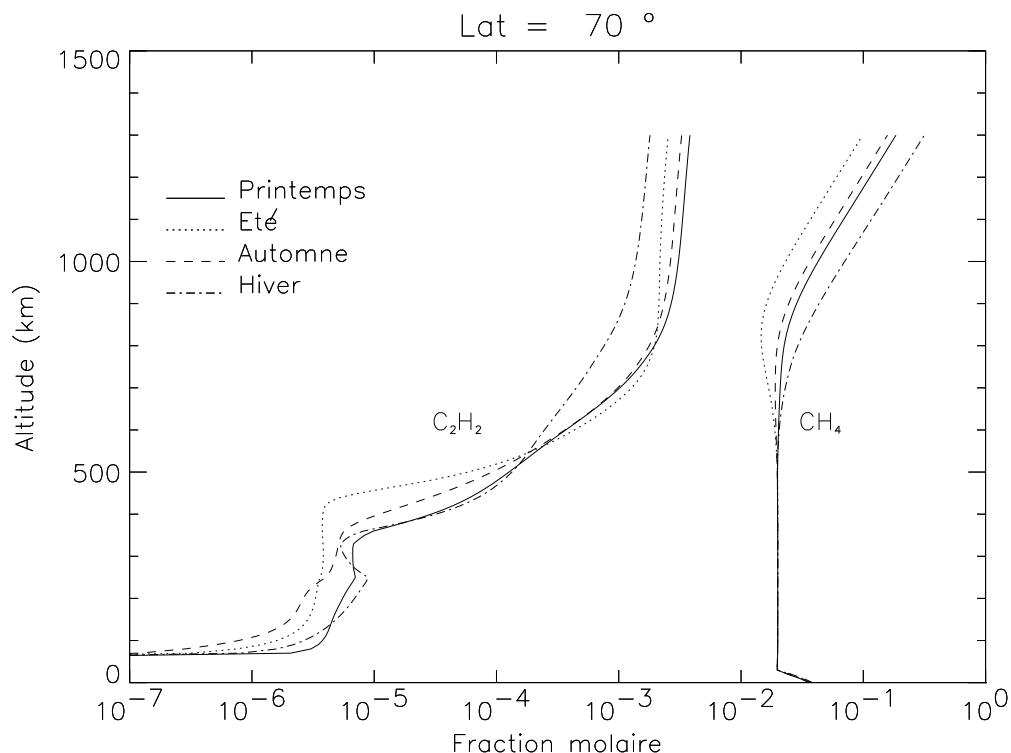
**Figure 6.8** – Coefficients de photodissociation de  $CH_3C_2H$  et  $CH_2CCH_2$ , pour des conditions équatoriales.

## 6.4.2 Haute atmosphère

### Oscillations saisonnières

Dans la haute atmosphère ( $z > 500$  km), la photodissociation est le principal moteur de la photochimie et la composition présente le même cycle saisonnier que pour le modèle à une dimension (Paragraphe 5.2.2), avec une amplitude liée à la latitude. La Figure 6.9 montre ces oscillations à  $70^\circ$  de latitude, pour  $CH_4$  et  $C_2H_2$ . Le nœud que l'on peut voir vers 500 km est une caractéristique commune à toutes les espèces chimiques: la composition à cette altitude semble peu dépendante de la latitude ni de la saison. Cette particularité est très certainement liée au modèle, puisqu'elle se situe à la limite du transport par les vents, là où le mode de transport dominant change: sous cette altitude, la composition est contrôlée par le transport dynamique, et ses oscillations saisonnières contre-balancent celles imposées par le flux ultraviolet. L'explication de ce nœud est la suivante (voir la Figure 6.9 dans le cas de l'acétylène): en été, l'ascendance tend à homogénéiser la composition entre 100 et 400 km à une valeur caractéristique de la basse stratosphère, alors que la production dans la haute atmosphère est dans une période intense. Inversement en hiver, il y a peu de production en haut, mais la subsidence fait augmenter la fraction molaire d'acétylène dans toutes les régions basses. La zone de stabilité qui résulte de cette opposition de phase se situe autour de la mésopause, vers la limite supérieure des vents pris en compte. La modélisation de la dynamique dans cette région intermédiaire est très délicate, le coefficient  $K_v$  y conserve donc son rôle et paramètre le transport entre haute et basse atmosphère. Cette région reste très mal connue, il est donc difficile de mieux contraindre

la modélisation.



**Figure 6.9** – Variations saisonnières des profils de fraction molaire du méthane et de l'acétylène pour 70° de latitude.

### Comparaison aux observations: Smith *et al.*, 1982

Comme nous l'avons vu au Paragraphe 1.2.1, Smith *et al.* (1982) [89] ont déduit des observations de Voyager I/UVS des contraintes sur la composition de la thermosphère: selon ces résultats, le taux de méthane serait de  $8 \pm 3$  % vers 1125 km d'altitude, et le taux d'acétylène de l'ordre de 1 à 2 % vers 850 km, décroissant entre 0,1 et 0,3 % sous 700 km. Le coefficient de diffusion verticale a été ajusté dans le modèle photochimique de Dominique Toubanc de manière à reproduire le niveau de méthane. Cela reste le cas pour nos résultats. Pour l'acétylène, nous observons bien un abaissement de la fraction molaire pour des altitudes inférieures à 700 km, et celle-ci est bien de l'ordre de 0,1 % vers 700 km. Toutefois, plus haut, le taux de  $C_2H_2$  est inférieur d'un facteur 5 aux valeurs estimées par Smith *et al.* Deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer cela:

(1) Dans le modèle que nous décrivons ici, nous avons négligé les réactions mettant en jeu l'ionosphère. Le modèle couplé à l'ionosphère développé par Dominique Toubanc (Galand *et al.*, 1999 [30]) semble montrer que ces réactions peuvent augmenter le taux d'acétylène dans la thermosphère.

(2) Dans leur analyse des observations, Smith *et al.* n'ont tenu compte que de  $CH_4$  et de  $C_2H_2$ . Or d'autres espèces sont susceptibles d'absorber le rayonnement ultraviolet, et une partie de l'absorption attribuée à l'acétylène pourrait correspondre en fait à d'autres

molécules. C'est l'hypothèse retenue par Vervack, qui a procédé récemment à une nouvelle analyse des données de Voyager I/UVS.

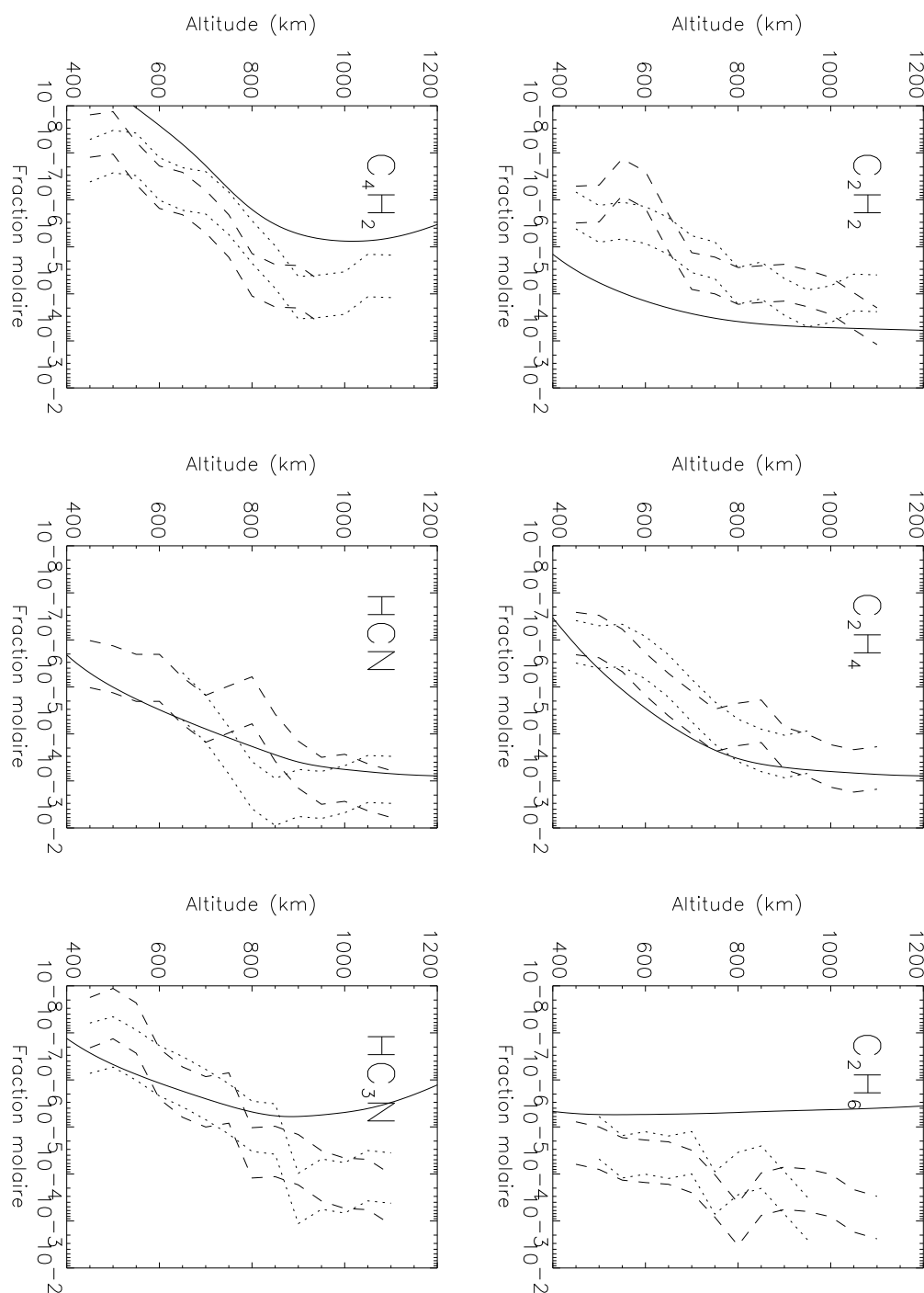
### Comparaison aux observations: Vervack, 1997

Nous avons voulu tester le modèle dans les conditions obtenues par Vervack. Pour cela, nous avons intégré la nouvelle structure de la haute atmosphère dans le modèle photochimique, ainsi que dans le code Monte-Carlo calculant la transmission du flux ultraviolet. Afin de calculer celui-ci de manière cohérente avec la composition déduite des données de Voyager I/UVS par Vervack dans sa thèse [107] (nous désignerons ici cette composition par « les observations »), nous avons ajusté de manière ad-hoc la composition dans la haute atmosphère. A partir de la simulation de référence, nous avons modifié les profils des composés inclus dans l'analyse de Vervack ( $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_4H_2$ , HCN et  $HC_3N$ ) pour les rendre compatibles avec les observations. Le flux ultraviolet est ainsi calculé en tenant compte de ces observations. L'influence du coefficient de diffusion turbulente verticale est très importante dans la haute atmosphère. Sans chercher à l'ajuster de manière fine, nous l'avons simplement multiplié par un facteur 10, car ce test de sensibilité (voir Paragraphe 6.6) donnaient des résultats qui semblaient aller dans le bon sens, et nous avons placé l'homopause vers 1000 km, valeur suggérée par Vervack et ses collaborateurs [107, 108].

Ces nouvelles conditions étant fixées, une simulation a été effectuée sur une année de Titan. Comme il sera précisé à propos des tests de sensibilité aux paramètres dynamiques (Paragraphe 6.6), cette durée est sûrement trop courte. Toutefois, on ne constate quasiment pas d'évolution entre l'automne et le printemps (le point de départ étant le solstice d'été), ce qui suggère que la simulation est assez représentative de l'état d'équilibre. L'objectif n'était pas d'obtenir une grande précision dans la comparaison aux observations, mais de comparer au premier ordre les profils déduits du modèle photochimique à ceux déduits des observations, dans le cadre de cette atmosphère modifiée. Nous n'avons donc pas cherché à affiner le profil du coefficient  $K_v$ .

Nous nous intéressons ici essentiellement à la thermosphère. Cependant, la comparaison entre la simulation de référence et la nouvelle simulation pour la stratosphère est également importante. Il n'y a que peu de différences de ce point de vue entre les deux simulations, excepté pour les variations latitudinales de  $C_4H_2$ . Sans entrer dans l'analyse, cette première constatation permet de suggérer que le changement de structure n'a qu'une influence réduite sur l'étude de la stratosphère faite dans la suite de ce chapitre. Dans la haute atmosphère ( $z > 500$  km), les deux simulations présentent d'importantes différences. Celles-ci sont liées au nouveau champ ultraviolet ainsi qu'au coefficient  $K_v$  plus élevé. Ainsi, dans cette simulation, le méthane reste homogène (2%) jusqu'à 1000 km, ce qui est compatible avec les observations [108], et pour ce qui est des espèces minoritaires,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  et HCN ont des niveaux plus faibles que dans la simulation précédente (facteurs de l'ordre de 5 à 10),  $C_2H_6$  est plus élevé (en fait, plus homogène sur toute l'atmosphère, ce qui est certainement lié au coefficient  $K_v$ ), enfin  $C_4H_2$  et  $HC_3N$  sont beaucoup plus faibles (facteurs supérieurs à 10).

Pour pouvoir comparer la composition simulée aux observations, nous avons relevé les profils de densités présentés sur les figures 4.5 à 4.12 de la thèse de Vervack (Vervack, 1997 [107]), et en utilisant le profil de densité paramétré dans Vervack *et al.* (1999) [108], nous



**Figure 6.10** – Comparaison des fractions molaires d'espèces minoritaires entre la simulation photochimique (trait continu) et les profils déduits des observations UVS par Vervack [107]: traits pointillés pour l'entrée, tirets pour la sortie (voir texte).

les avons ramenés à des profils de fractions molaires. Les portions de profil mises en doute par Vervack dans sa thèse (essentiellement pour des raisons d'ambiguïté entre espèces) ont été éliminées. Les barres d'incertitudes à  $1\sigma$  ont été relevées de manière approximative sur ces mêmes figures. Nous présenterons donc ces observations sous la forme de zones comprises entre les deux limites approximatives à  $1\sigma$ , une zone pour l'occultation d'entrée (le soleil se couche derrière Titan) et une pour l'occultation de sortie (le soleil réapparaît). Six espèces minoritaires sont présentées Figure 6.10:  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_4H_2$ , HCN et  $HC_3N$ . Les résultats sont plutôt encourageants. En effet, les profils sont tous satisfaisants, même si les fractions molaires à une altitude donnée ne sont pas exactement concordantes. Celles de  $C_2H_2$  et  $C_2H_4$  sont encore un peu trop élevées (leurs comportements doivent être en grande partie liés). Par contre, HCN est en bon accord avec les observations (ce qui est également le cas de  $HC_3N$ , au moins sous 800 km) et le taux de  $C_4H_2$  est trop faible. L'ajustement à l'aide du coefficient de diffusion turbulente ne semble donc pas évident. Quant à l'éthane, sa fraction molaire est inférieure aux observations, dans le même rapport que dans la basse stratosphère (voir paragraphe suivant). Ces résultats semblent montrer une certaine cohérence entre l'analyse des données Voyager I/UVS faite par Vervack et ses collaborateurs et le modèle photochimique.

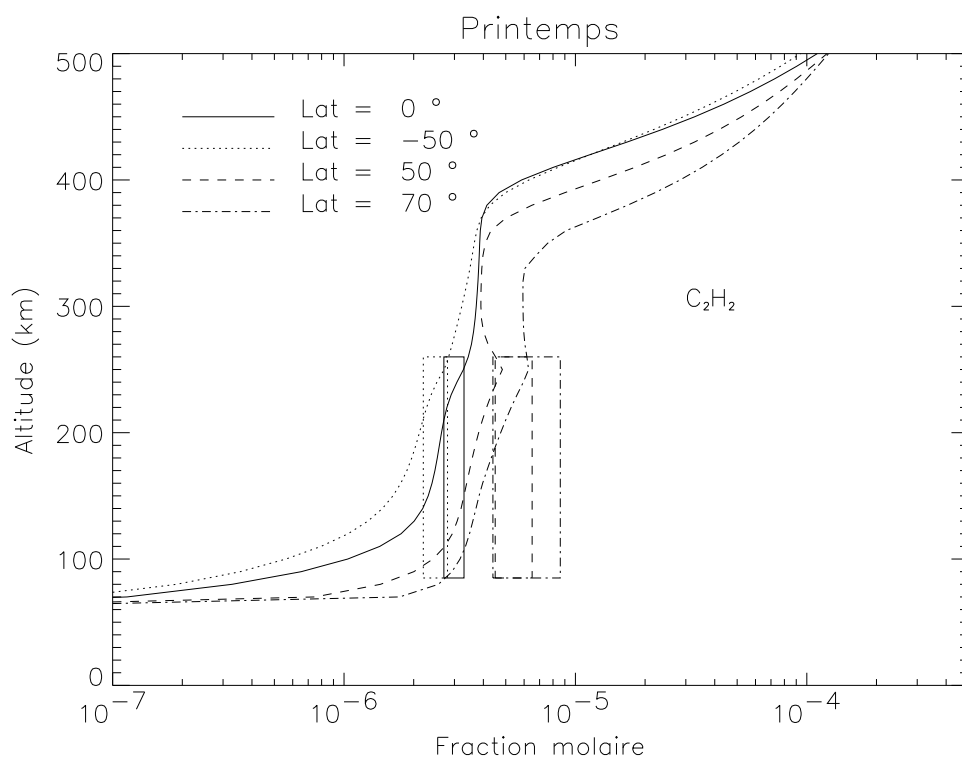
### 6.4.3 Distributions dans la stratosphère

D'une manière générale, on constate pour toutes les espèces chimiques une plus grande homogénéité verticale en comparaison des modèles photochimiques à une dimension. Nous présentons dans les Figures 6.11 à 6.16 les profils verticaux ( $z < 500$  km) de divers composants de l'atmosphère, à l'équinoxe de printemps pour quatre latitudes:  $50^\circ$  S, équateur,  $50^\circ$  N et  $70^\circ$  N. Ces profils sont comparés aux observations de Voyager (Coustenis et Bézard, 1995 [15]), indiquées par des rectangles sur les figures (les limites verticales correspondent à la largeur à mi-hauteur de la fonction de poids). Les profils latitudinaux obtenus dans la basse stratosphère (pour les altitudes correspondant au maximum de la fonction de poids de chaque composé, indiquées dans la légende) sont tracés Figure 6.17, avec les observations. Compte-tenu des incertitudes liées aux données chimiques, et du fait de la large étendue verticale des fonctions de poids utilisées pour l'analyse spectrale, il n'est guère possible d'être trop exigeant dans la comparaison entre les fractions molaires des simulations et celles données par l'analyse des spectres IRIS. L'accord est donc considéré comme satisfaisant lorsque la marge est inférieure à un facteur 3.

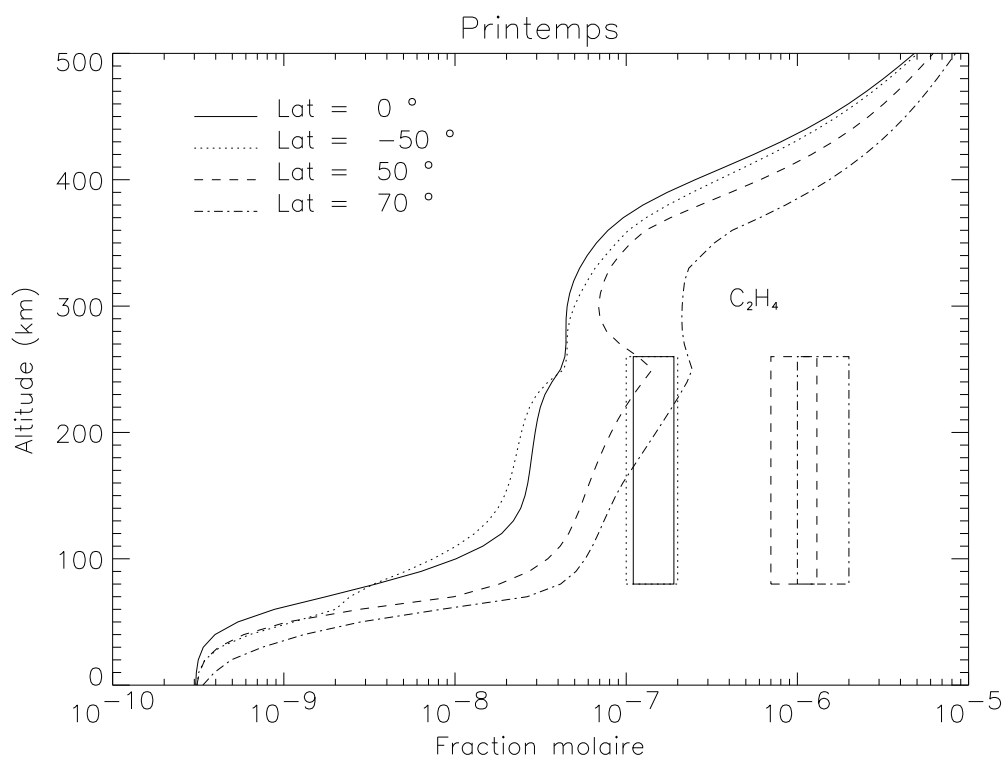
#### Composition stratosphérique équatoriale

En ce qui concerne les niveaux stratosphériques équatoriaux des divers composants, le cas le plus délicat est celui de  $C_4H_2$ . Quand on utilise les valeurs indiquées comme limites supérieures pour la vitesse de désexcitation de  $C_4H_2^*$  (R212+R213), le niveau stratosphérique de  $C_4H_2$  semble trop élevé par rapport aux observations (Figure 6.13). Quand on divise ces valeurs jusqu'à un facteur 500, seule la fraction molaire de  $C_4H_2^*$  y est sensible, et augmente en proportion. Toutefois, pour des valeurs encore plus faibles, la fraction molaire de  $C_4H_2^*$  n'augmente plus, et c'est celle de  $C_4H_2$  qui diminue. Dans le cas de la Figure 6.18, les vitesses de désexcitation ont été abaissées d'un facteur 5000 ( $0,2 \text{ s}^{-1}$  pour R212 et  $2,8 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  pour R213). Ce phénomène est lié à l'impact de la réaction

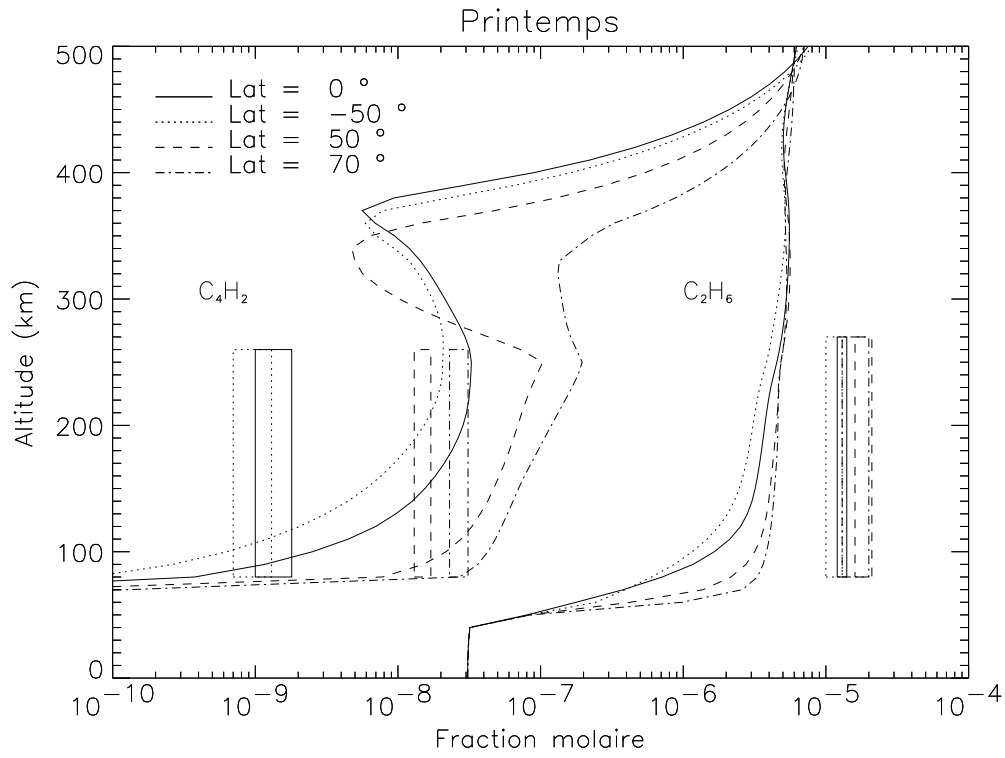




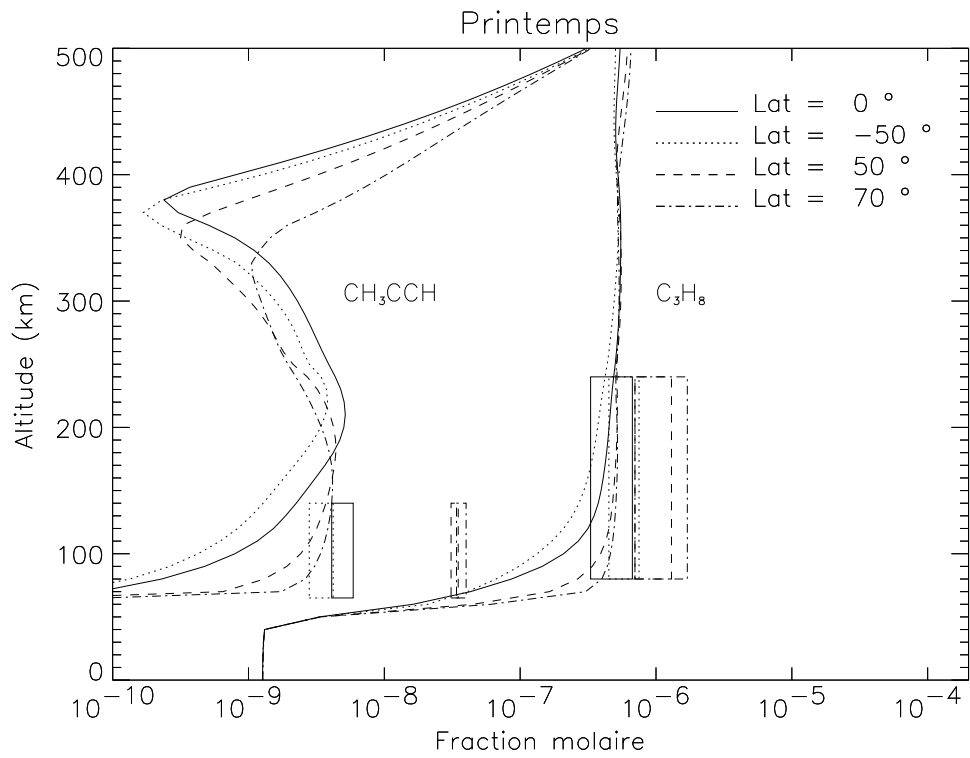
**Figure 6.11** – Profils verticaux des fractions molaires de  $C_2H_2$  à l'équinoxe de printemps nord pour  $50^\circ S$ , équateur,  $50^\circ N$  et  $70^\circ N$ . Les rectangles indiquent les observations Voyager I/IRIS aux latitudes correspondantes (Coustenis et Bézard, 1995 [15]).



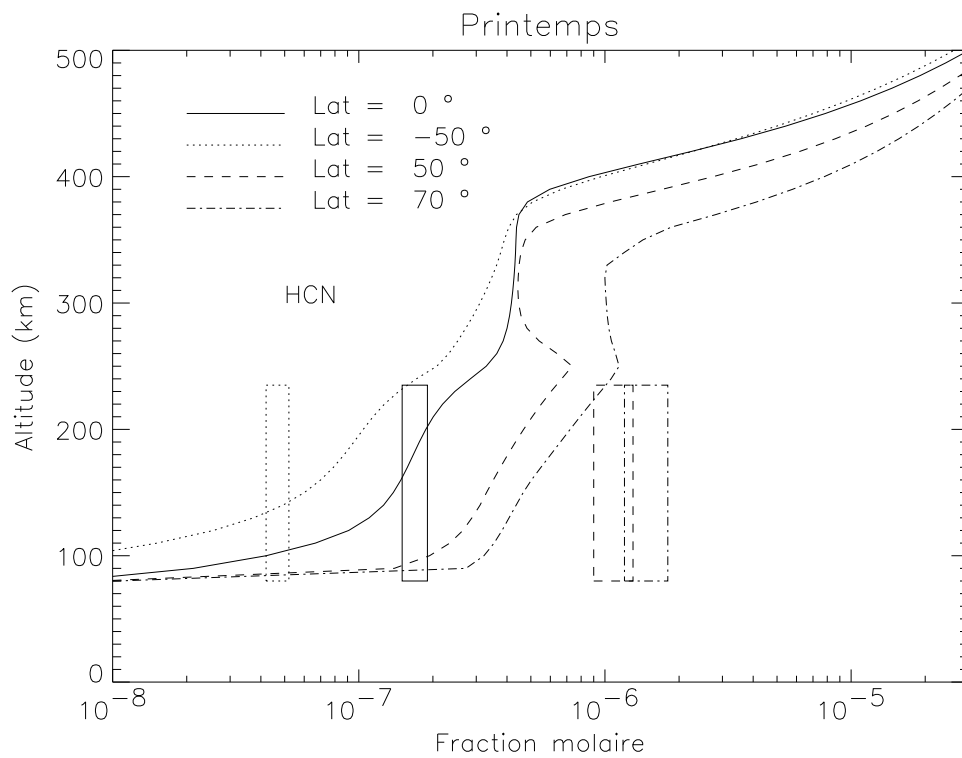
**Figure 6.12** – Idem Figure 6.11, pour  $C_2H_4$ .



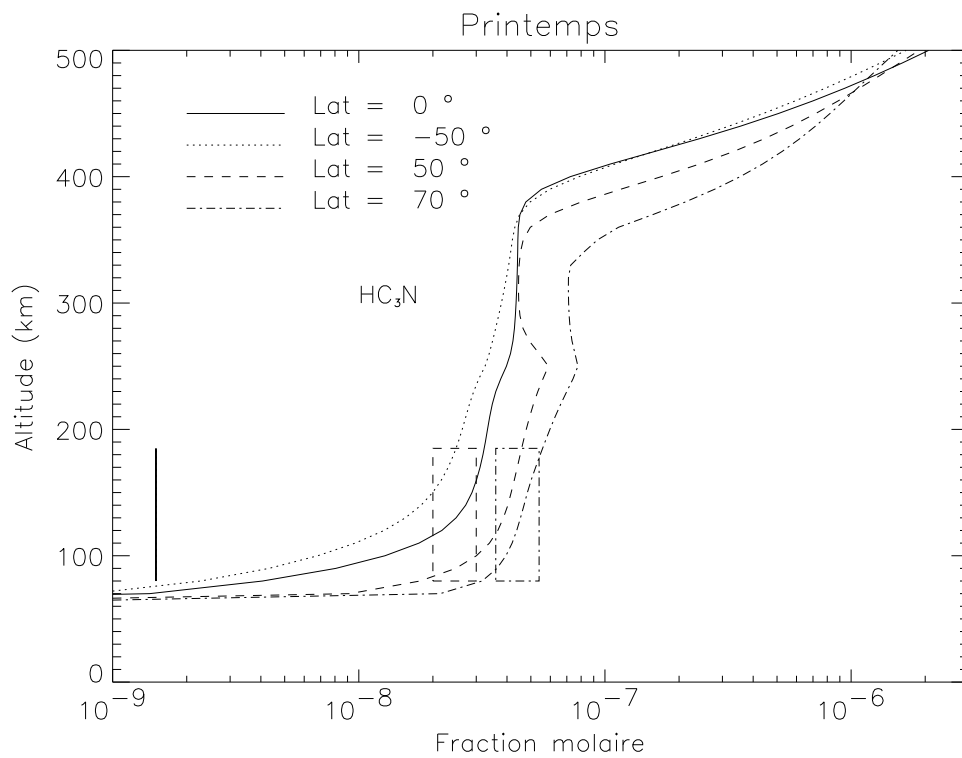
**Figure 6.13** – *Idem Figure 6.11, pour  $C_2H_6$  et  $C_4H_2$ .*



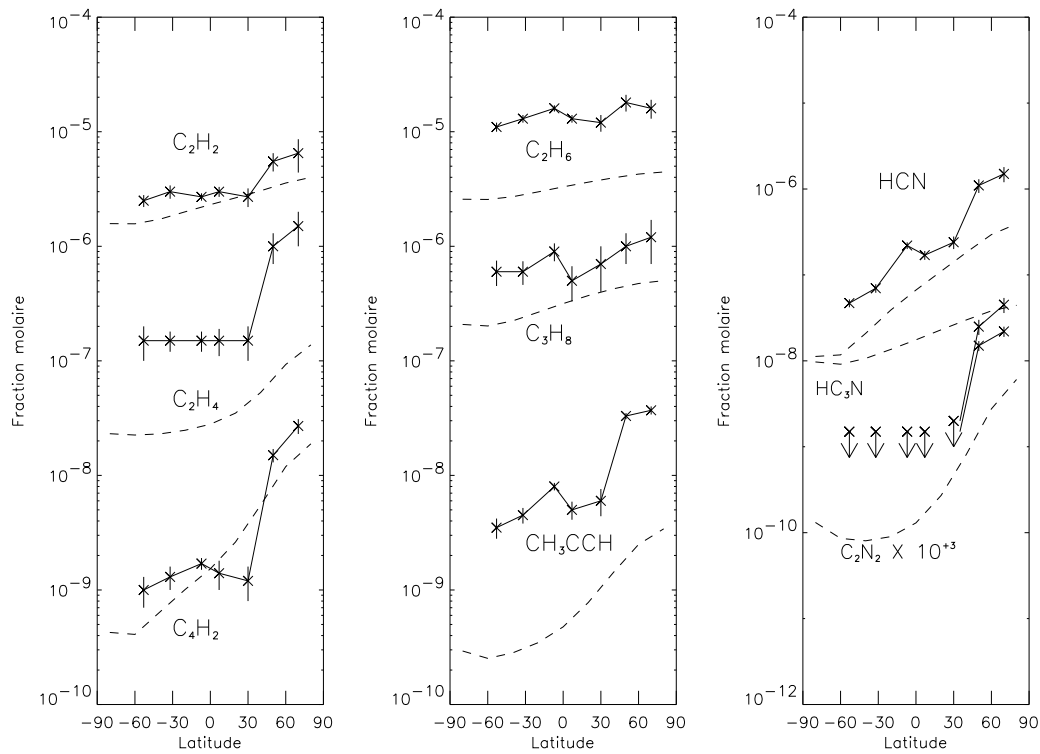
**Figure 6.14** – *Idem Figure 6.11, pour  $CH_3C_2H$  et  $C_3H_8$ .*



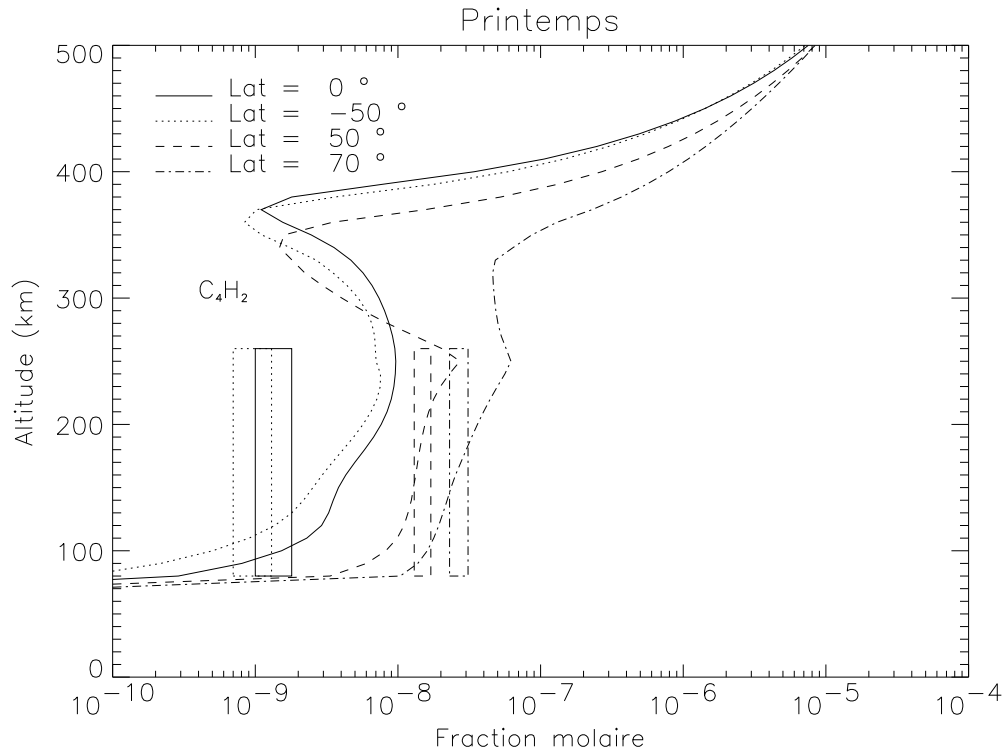
**Figure 6.15** – *Idem Figure 6.11, pour HCN.*



**Figure 6.16** – *Idem Figure 6.11, pour HC<sub>3</sub>N.*



**Figure 6.17** – Variations latitudinales des fractions molaires stratosphériques de composés observés par Voyager: les résultats du modèle photochimique à deux dimensions sont tracés en tirets, les observations en traits continus. Les altitudes de références sont les suivantes:  $C_2H_2$ : 150 km;  $C_2H_4$ : 180 km;  $C_4H_2$ : 100 km;  $C_2H_6$ : 160 km;  $C_3H_8$ : 125 km;  $CH_3C_2H$ : 90 km;  $HCN$ : 105 km;  $HC_3N$ : 105 km;  $C_2N_2$ : 80 km.



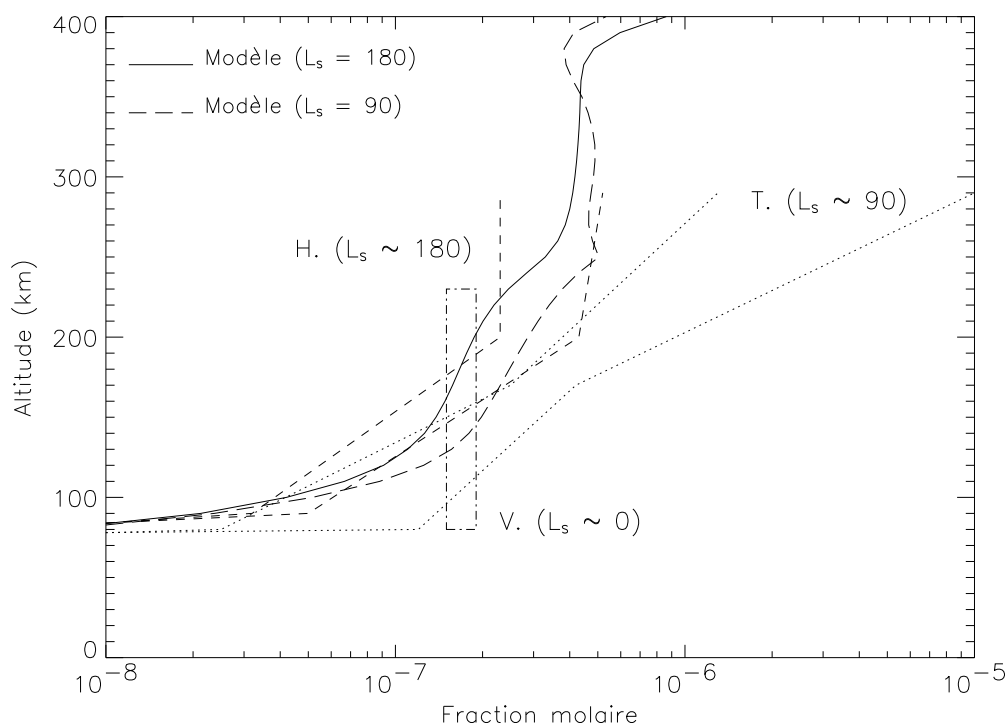
**Figure 6.18** – Profils verticaux des fractions molaires de  $C_4H_2$  à l'équinoxe de printemps nord pour  $50^\circ$  S, équateur,  $50^\circ$  N et  $70^\circ$  N, dans le cas où  $C_4H_2^*$  est fortement stabilisé (voir texte).

entre ces deux composés (R268 et R269) sur la fraction molaire de  $C_4H_2$ , et n'a que très peu de conséquences sur les autres espèces. La prise en compte ou non de l'état excité métastable de l'acétylène ( $C_2H_2^*$ ) n'a aucune incidence sur ces résultats. Par contre, il faut signaler que la durée trop courte des simulations (un à trois ans) semble avoir une conséquence sur la distribution stratosphérique de  $C_4H_2$ , ce qui est moins visible pour les autres composés observés par Voyager. Ceci se constate en comparant deux années successives, mais également en prenant deux états initiaux différents. Des simulations plus longues sont indispensables, mais pour l'instant trop coûteuses en temps de calcul.

La comparaison aux observations est très satisfaisante pour  $C_2H_2$ ,  $C_3H_8$  et HCN. Pour  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  et  $CH_3C_2H$ , les niveaux stratosphériques sont sous-estimés. Du fait du faible niveau d'éthane, le rapport  $C_2H_6/C_3H_8$  est inférieur aux observations (ce rapport vaut 26 à l'équateur pour les observations, il n'est que de 10 dans les mêmes conditions pour la simulation). Ce déséquilibre doit être symptomatique d'une incertitude de certaines vitesses de réaction, d'autant que ce décalage pour le taux d'éthane est également relevé quand on compare la thermosphère aux données, dans le cadre de la nouvelle analyse de Vervack (voir Figure 6.10). Pour l'éthylène et le méthylacétylène, les raisons de cette sous-estimation restent inconnues, mais trahissent certainement des problèmes dans le schéma chimique. Inversement, le niveau de  $HC_3N$  est surestimé d'un ordre de grandeur au minimum. Le cas de  $C_2N_2$  est également difficile: d'après les observations, il semblerait suivre un niveau et un comportement latitudinal similaire à  $HC_3N$ . Or il lui est inférieur de plusieurs ordres de grandeur. Ces deux cas laissent supposer des défauts importants dans les schémas chimiques des nitriles (voir Chapitre 4).

## HCN

Comme indiqué au Paragraphe 1.2.4, l'acide cyanhydrique a fait l'objet d'observations en millimétrique et submillimétrique depuis la Terre (Tanguy *et al.*, 1990; Hidayat *et al.*, 1997 [96, 34]). A l'aide de ces observations, leurs auteurs ont calculé des estimations du profil vertical de la fraction molaire de HCN dans la stratosphère de Titan. Avant de comparer les résultats du modèle avec ces observations, il convient de faire quelques remarques. D'abord, les observations depuis la Terre ne permettent pas d'obtenir une résolution spatiale de Titan, le signal analysé est donc une quantité moyennée sur tout le disque de Titan. Afin d'estimer le profil de HCN, ces auteurs comparent les spectres observés avec des spectres synthétiques prenant en compte la sphéricité de l'atmosphère, et calculés en paramétrant le profil de HCN. Toutefois, les résultats de nos simulations montrent que ce profil dépend de la latitude. Nous présentons dans la Figure 6.19 les profils simulés pour l'équateur, aux saisons correspondant à celles des observations. La dépendance en latitude rend la comparaison délicate, toutefois les différents profils sont tous cohérents entre 80 km (altitude approximative de la condensation) et 200 km. On peut remarquer que HCN est légèrement plus abondant au moment du solstice qu'au moment de l'équinoxe dans le cas des simulations, et que cette tendance est cohérente avec les différences entre les deux observations. Au-dessus de 200 km, le modèle correspond plus à la tendance donnée par Hidayat *et al.*, mais il faut conserver à l'esprit qu'au delà de la stratopause (vers 300 km), la simulation de la dynamique atmosphérique est délicate.



**Figure 6.19** – *Profils simulés de HCN à l'équateur pour l'équinoxe (trait continu) et le solstice (tirets longs), comparés aux profils déduits des observations millimétriques et submillimétriques faites depuis la Terre: Tanguy et al., 1990 (T., pointillés) et Hidayat et al., 1997 (H., tirets courts). Le niveau déduit des observations VoyagerI/IRIS (Coustenis et Bézard, 1995) est également indiqué (V., boîte en trait tiret-point). La longitude solaire approchée est indiquée pour chaque observation.*

### Rôle de la dynamique sur les profils latitudinaux

Concernant les comportements latitudinaux (Figure 6.17), ils se scindent en trois catégories:

- (1) Les espèces dont les variations observées sont faibles et sont reproduites par le modèle:  $C_2H_2$ ,  $C_2H_6$  et  $C_3H_8$ .
- (2) Les espèces dont les variations observées sont importantes, et dont la tendance est reproduite par le modèle:  $C_2H_4$ ,  $CH_3C_2H$ ,  $C_4H_2$ , HCN et  $C_2N_2$ . Il faut noter que  $C_2H_4$  n'est pas aussi stable que les autres dans ce cas. Les variations latitudinales de ce composé dans les simulations sont très dépendantes de l'environnement ultraviolet, et il convient donc d'être prudent à leur sujet. De même, étant donné la sous-estimation très importante du niveau moyen de  $C_2N_2$ , il convient de ne pas attacher une importance excessive à son bon comportement latitudinal...
- (3) Une espèce dont les variations observées sont importantes mais ne sont pas reproduites par le modèle:  $HC_3N$ .

Par rapport aux résultats du chapitre précédent (modèle à une dimension), l'introduction du transport par la dynamique atmosphérique a permis au modèle photochimique de

reproduire la plupart des tendances observées dans les variations latitudinales. Si la forme exacte du profil (situation assez homogène, puis augmentation rapide pour les latitudes supérieures à environ 45° N) n'est pas exactement reproduite, il faut sans doute imputer cela au fait que le coefficient de diffusion turbulente horizontale est considéré comme constant en latitude, ce qui n'est qu'une faible approximation de la réalité [60]. Cet aspect fait l'objet d'études en collaboration avec David Luz et le L.M.D.

Le rôle du transport dynamique se comprend de manière simple: pendant une grande partie de l'année, la cellule de Hadley va d'un pôle à l'autre, sa branche ascendante appauvrit la basse stratosphère, alors que la branche descendante y apporte de l'air plus riche en composés. Afin de visualiser ces mouvements, la Figure 6.20 présente les distributions altitudes-latitudes des fractions molaires de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et de HCN à l'équinoxe de printemps nord, et au solstice suivant (été nord). Ces distributions suggèrent effectivement qu'entre les deux saisons, après le renversement de la cellule de Hadley, les mouvements ascendants (au nord) et descendants (au sud) agissent sur les contrastes latitudinaux stratosphériques pour les inverser, puis les renforcer jusqu'au renversement suivant. Afin de confirmer ce rôle joué par la dynamique atmosphérique, nous avons développé une étude complémentaire permettant d'isoler dynamique et chimie.

## 6.5 Etude complémentaire: traceurs avec rappel

Pour simplifier le comportement dû à la chimie, nous avons remplacé celle-ci dans un modèle à deux dimensions par un terme de rappel vers un profil prescrit. Ce modèle simplifié utilise la même grille (limitée en altitude à 500 km), la même dynamique atmosphérique prescrite et les mêmes diffusions horizontale et verticale que le modèle complet. L'équation de continuité pour un traceur  $i$  est donc:

$$\frac{\partial y_i}{\partial t}(\phi, z, t) = \frac{y_i^\circ(z) - y_i(\phi, z, t)}{\tau_i(z)} + \left( \frac{\partial y_i}{\partial t} \right)_{\text{dyn}} + \left( \frac{\partial y_i}{\partial t} \right)_{K_v} + \left( \frac{\partial y_i}{\partial t} \right)_{K_h}, \quad (6.14)$$

où les termes dus au transport dynamique (dyn) et aux deux diffusions ( $K_v$  et  $K_h$ ) sont identiques au modèle complet, et où le premier terme correspond à un simple rappel vers un profil de référence  $y_i^\circ(z)$  prescrit, avec une constante de rappel  $\tau_i(z)$ . Ce terme devant remplacer la chimie, nous partons de l'égalité

$$\frac{y_i^\circ(z) - y_i(\phi, z, t)}{\tau_i(\phi, z, t)} = \sum_R \left( \frac{\partial y_i}{\partial t} \right)_R(\phi, z, t), \quad (6.15)$$

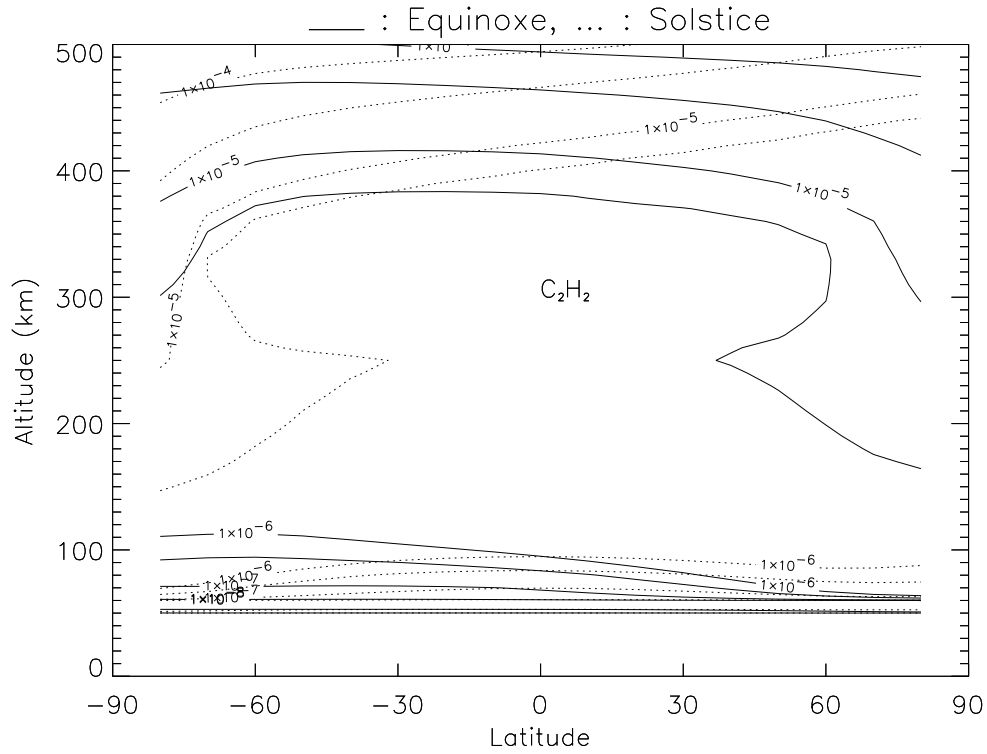
où la somme est faite sur l'ensemble des réactions chimiques mettant en jeu l'espèce  $i$ , pour définir l'échelle de temps chimique

$$\tau_i(\phi, z, t) = \frac{y_i^\circ(z) - y_i(\phi, z, t)}{\sum_R \left( \frac{\partial y_i}{\partial t} \right)_R(\phi, z, t)}. \quad (6.16)$$

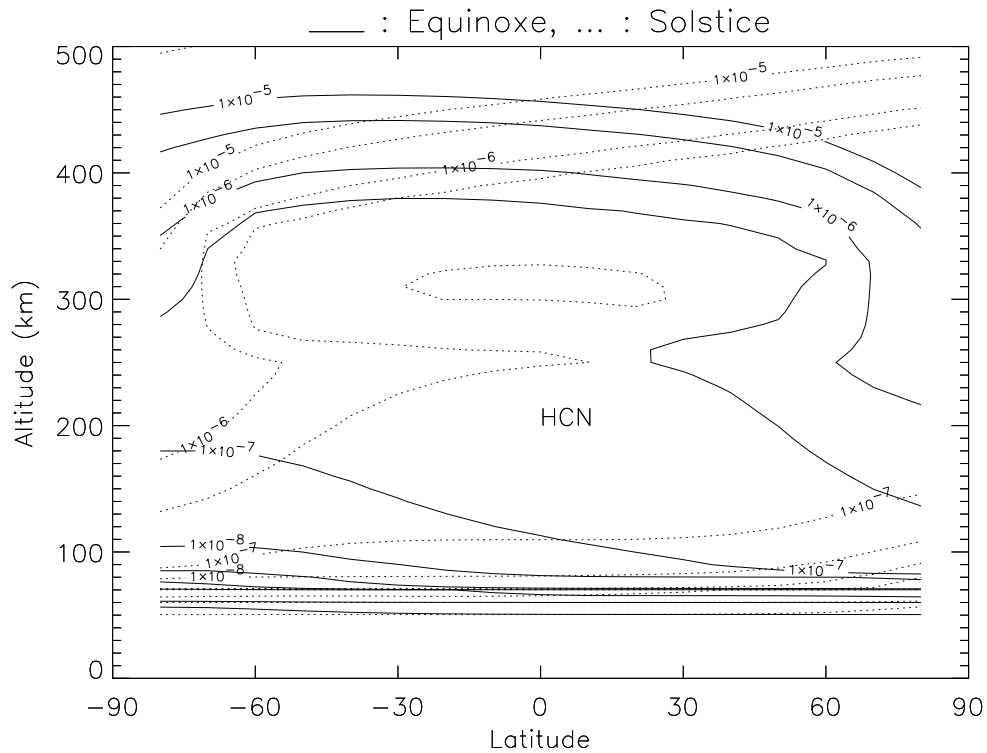
La moyenne dans le temps et selon la latitude de  $\tau_i(\phi, z, t)$  donne la constante de rappel  $\tau_i(z)$ .

En pratique, les espèces C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> et HCN ont été étudiées avec ce modèle. Les profils de référence  $y_i^\circ(z)$  ont été choisis pour être une approximation analytique des

a)



b)



**Figure 6.20** – Contours altitudes-latitudes des fractions molaires (a) de  $C_2H_2$  et (b) de  $HCN$ , à l'équinoxe de printemps nord (contours continus) et au solstice suivant (été nord, contours pointillés).



profils obtenus avec un modèle photochimique à une dimension. Ils sont présentés dans la Figure 6.21. A partir de ces profils et des résultats des simulations à deux dimensions, nous avons évalué les grandeurs  $\tau_i(\phi, z, t)$  à l'équinoxe et au solstice. Ces grandeurs ont été moyennées en latitude et sur les deux saisons pour obtenir les constantes de rappel  $\tau_i(z)$ . Par souci de simplicité, nous les avons approchées par des profils analytiques. Ceux-ci sont indiqués Figure 6.22.

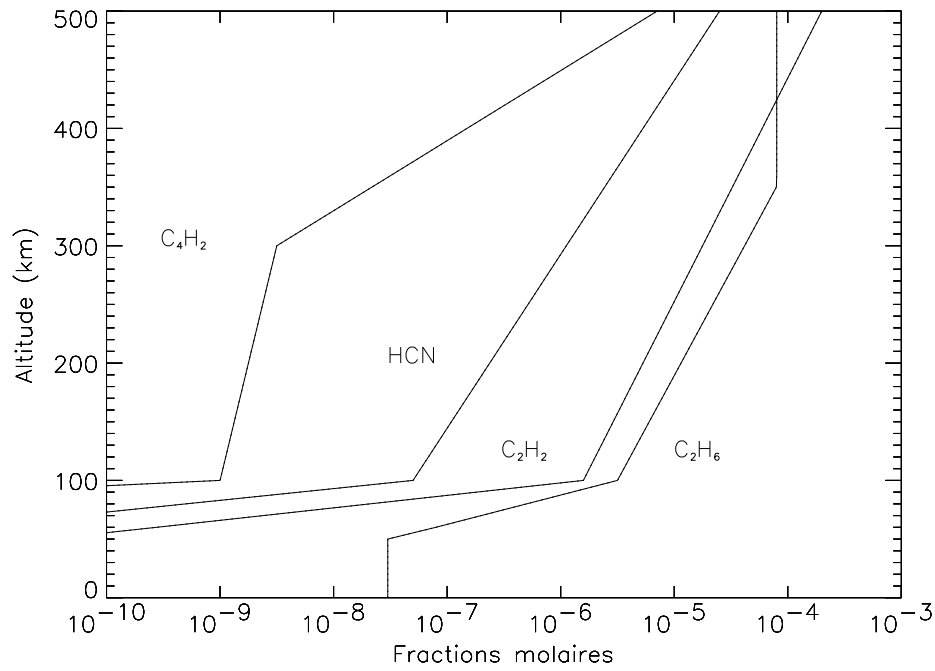
Les résultats obtenus après quelques années de simulation sont très semblables à ceux du modèle complet. La Figure 6.23 est à comparer avec la Figure 6.20: les distributions globales de  $\text{C}_2\text{H}_2$  et de  $\text{HCN}$  présentent aux deux saisons un visage similaire pour les deux types de simulation. Du point de vue des contrastes latitudinaux dans la basse stratosphère, la Figure 6.24 reprend la Figure 6.17, en y ajoutant les contrastes obtenus pour les traceurs avec rappel. La similitude entre les deux simulations y est frappante.

Ces résultats confirment que le transport est responsable des structures latitudinales observées dans la basse stratosphère. Ce modèle met par exemple en lumière une explication de la différence de contraste latitudinal entre  $\text{C}_4\text{H}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_2$ . En effet, le fort contraste pour le premier corps est essentiellement contrôlé par l'important gradient vertical de sa fraction molaire (sur le profil de référence): d'environ  $10^{-9}$  vers 100 km à un peu moins de  $10^{-5}$  vers 500 km. Ainsi, nous pouvons conclure que les profils latitudinaux observés dans la basse stratosphère sont des indicateurs, par leur forme, de la structure dynamique de l'atmosphère dans cette région, tandis que l'amplitude des contrastes est caractéristique du schéma chimique, par l'intermédiaire de la distribution verticale des espèces et de leur échelle de temps chimique. Cette interprétation renforce la conclusion concernant la chimie de  $\text{HC}_3\text{N}$ : ce corps présente un niveau équatorial trop élevé, mais de surcroît son comportement latitudinal n'est pas en accord avec les observations, comme c'est le cas pour les autres espèces observées. La chimie des nitriles doit en être la cause.

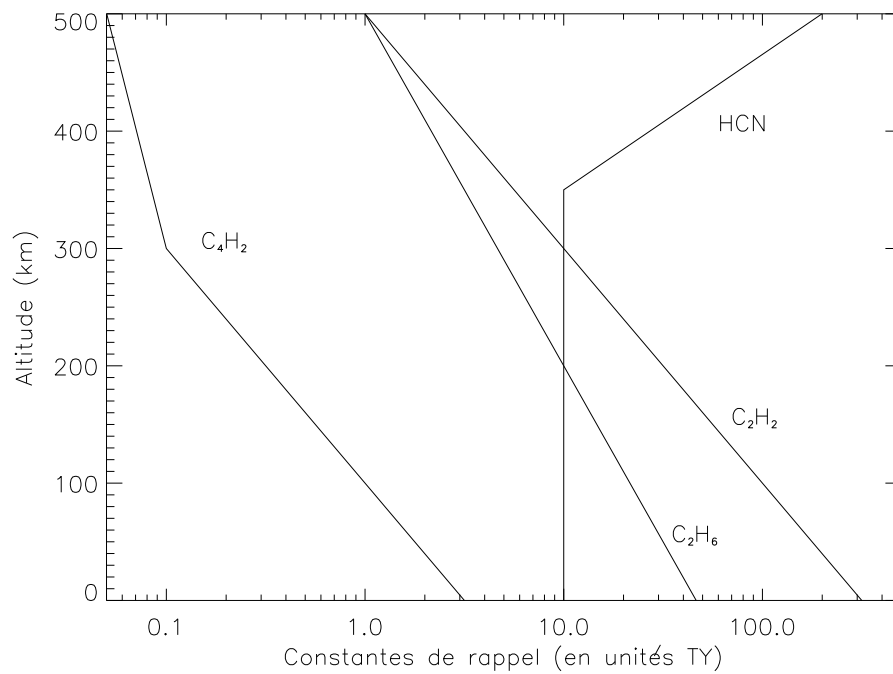
## 6.6 Etude de sensibilité aux paramètres dynamiques

Les résultats de la simulation présentés précédemment sont satisfaisants, bien que des valeurs a-priori des paramètres dynamiques aient été estimées directement de simulations de circulation générale. Il semble toutefois nécessaire d'évaluer la sensibilité de ces résultats aux divers paramètres: coefficients pour les diffusions verticale et horizontale, force des vents et phase du renversement saisonnier. Cette évaluation n'est pas facile car chaque simulation est très coûteuse en temps de calcul. Afin d'avoir une idée de l'influence au premier ordre de chaque paramètre, nous avons effectué un certain nombre de simulations-tests, dans des conditions limitées mais permettant tout de même une première approche de cette question, surtout en ce qui concerne les contrastes latitudinaux de la composition stratosphérique.

Les variations faites sur les paramètres ont été choisies ainsi: (1) le profil complet du coefficient  $K_v$  a été multiplié par 10 et 0,1; (2) le profil complet du coefficient  $K_h$  a été multiplié par 10 et 0,1; (3) la vitesse des vents a été multipliée par 2 et 0,5; (4) le renversement saisonnier a été décalé d'une demi-saison après l'équinoxe. Les limitations concernant ces simulations sont de deux types. Temporelle d'abord: contrairement à la simulation de base qui a duré plusieurs années Titan, les tests ont été limités à une seule année, sauf pour le changement de phase du renversement (deux années Titan).

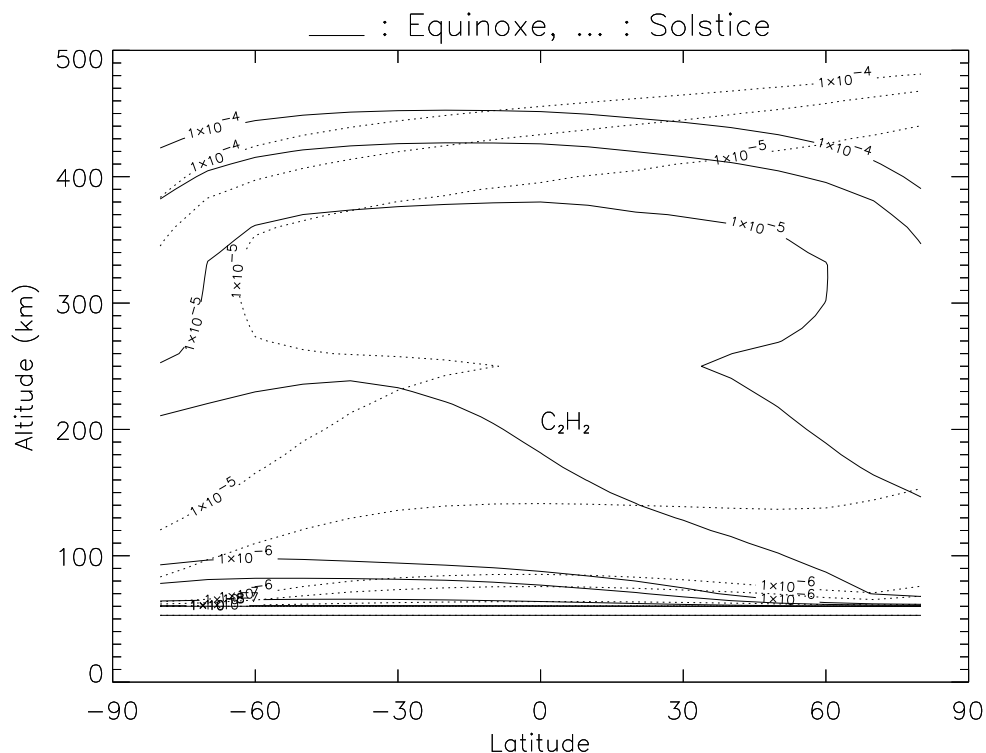


**Figure 6.21** – Profils de référence  $y_i^o(z)$  choisis pour  $C_2H_2$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_4H_2$  et  $HCN$ , dans le cadre du modèle de traceurs avec rappel.

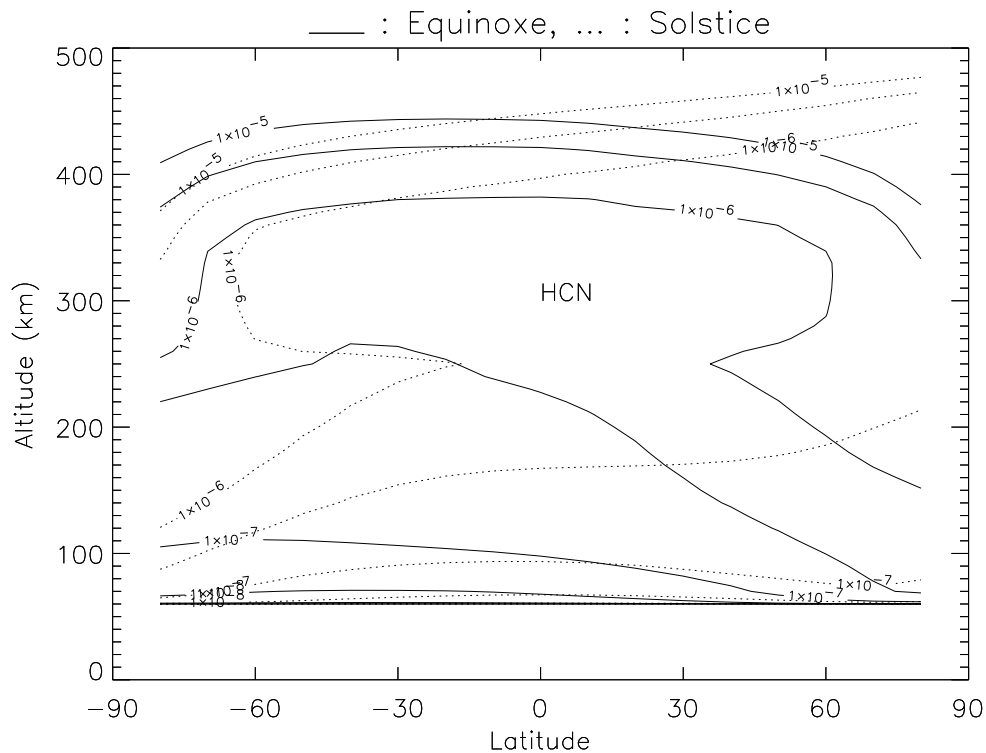


**Figure 6.22** – Profils des constantes de rappel  $\tau_i(z)$  choisis pour  $C_2H_2$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_4H_2$  et  $HCN$ , dans le cadre du modèle de traceurs avec rappel.

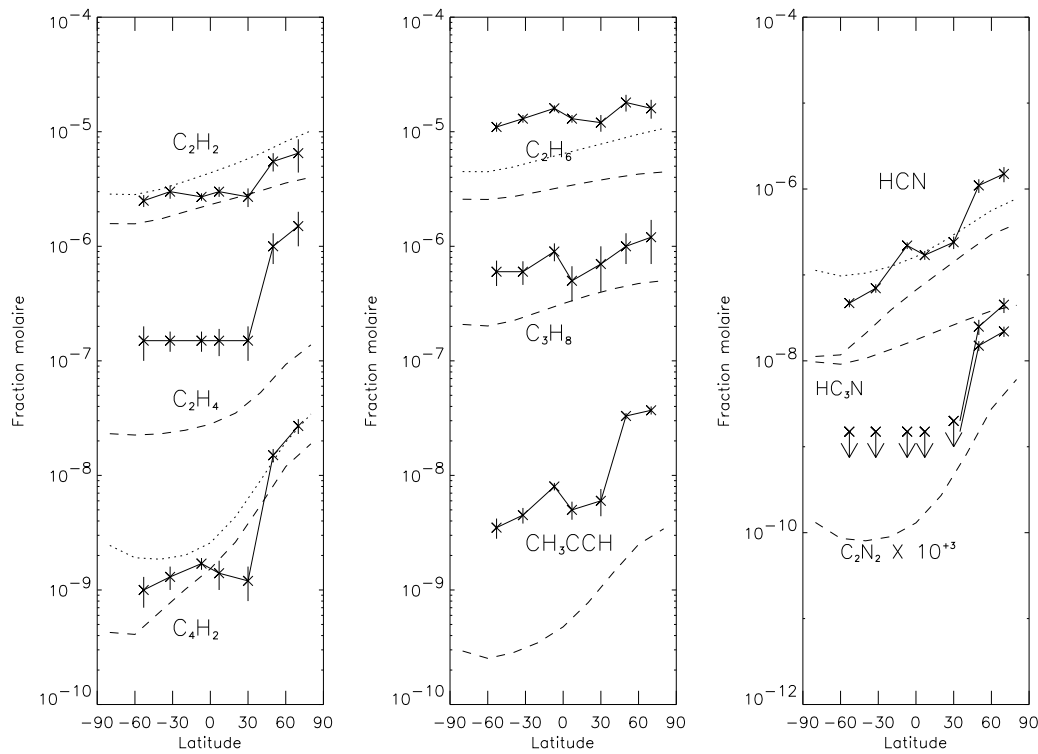
a)



b)

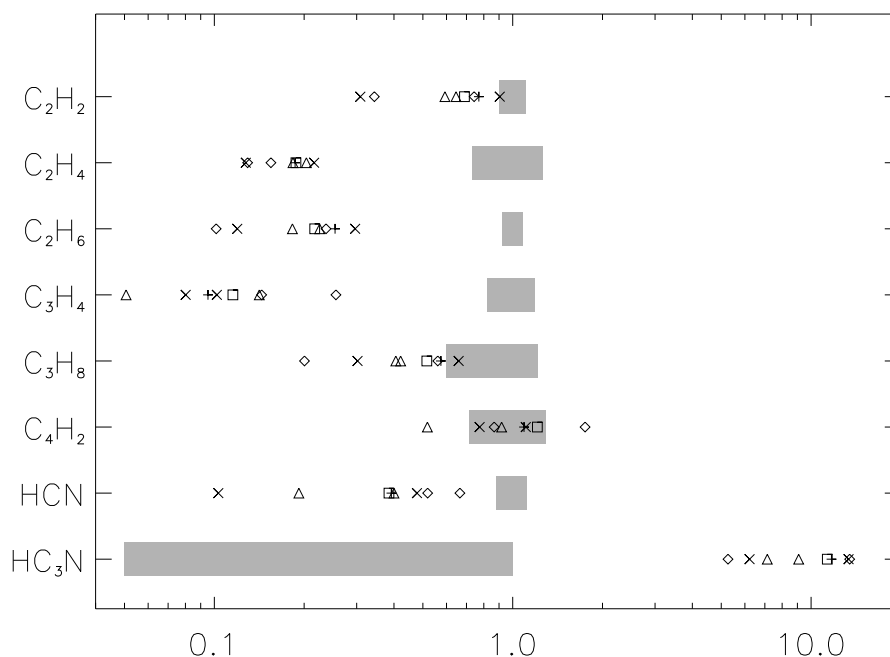


**Figure 6.23** – Identique à la Figure 6.20, mais dans le cas du modèle de traceurs avec rappel.



**Figure 6.24** – Identique à la Figure 6.17, mais sont ajoutés les profils obtenus par le modèle de traceurs avec rappel (pointillés).

Spatiale enfin: le modèle avec plafond limité à 500 km fut utilisé, excepté pour les tests sur la diffusion verticale. Une simulation effectuée avec ces limitations et les conditions de référence a donné des résultats identiques à la simulation de référence. L'étude de l'influence des paramètres s'est faite sur deux ensembles de variables permettant une comparaison avec les observations de Voyager I/IRIS (Coustenis et Bézard, 1995 [15]). D'abord, la composition à l'équateur, qui donne une bonne approche du niveau moyen de chaque composé dans cette région, et ensuite le rapport entre les fractions molaires à 50° de latitude nord et à 50° de latitude sud, qui permet d'estimer l'enrichissement asymétrique des hautes latitudes. Cette étude est résumée dans les Figures 6.25 et 6.26, qui présentent ces ensembles de variables pour les différents composés observés et les différents tests. Dans le cadre de la sensibilité au coefficient  $K_v$ , nous avons également regardé l'effet de ces changements sur la composition de la haute atmosphère. L'influence de  $K_v$  y est grande: sur le profile de méthane, par la position de l'homopause, mais également sur tous les autres composés qui sont sensibles au transport depuis les régions de production vers les autres zones de l'atmosphère. La simulation de référence est satisfaisante par rapport au peu de contraintes sur l'atmosphère utilisée (Smith *et al.*, 1982 [89]), mais le test avec  $K_v \times 10$  montre des profils plus proches de ceux déduits des données UVS par Vervack et ses collaborateurs [107, 108] (voir Paragraphe 6.4.2).

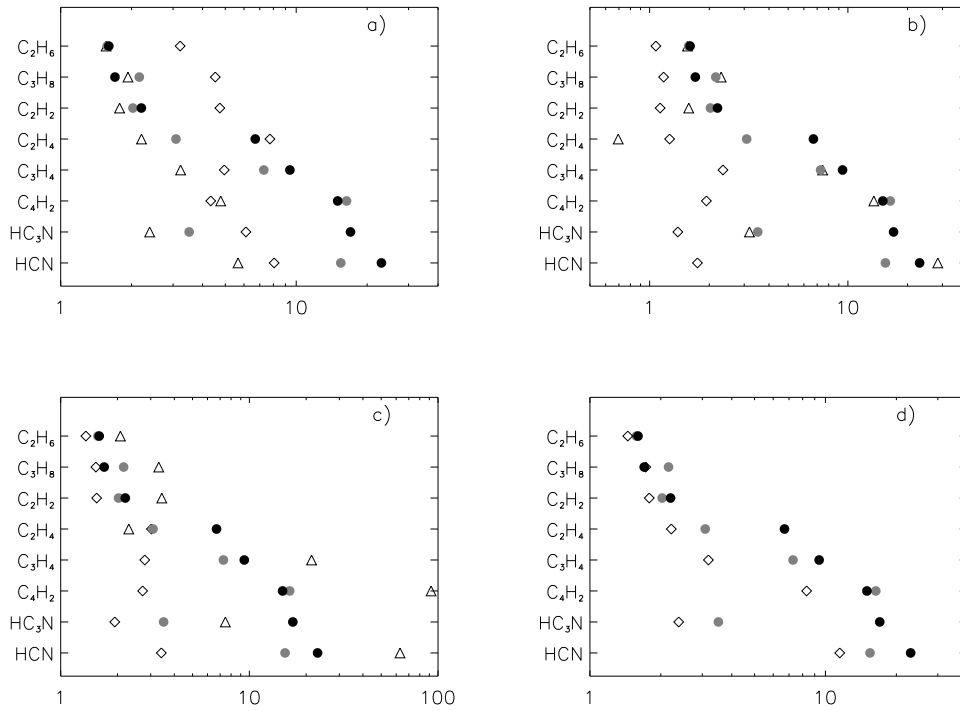


**Figure 6.25** – Tests de sensibilité: fractions molaires équatoriales dans la basse stratosphère, normalisées aux valeurs recommandées par Coustenis et Bézard (1995) [15]. Les incertitudes liées aux observations sont indiquées sous la forme de zones grisées. Les résultats des tests de sensibilité du modèle à deux dimensions (aux mêmes altitudes que celles indiquées Figure 6.17) sont marqués à l'aide de symboles: losanges pour  $K_v \times 10$  et  $K_v \times 0,1$ ; triangles pour  $K_h \times 10$  et  $K_h \times 0,1$ ; croix ( $\times$ ) pour les tests sur la vitesse du vent ( $\times 2$  et  $\times 0,5$ ); carrés pour le test avec renversement déphasé. La simulation de référence est indiquée par des signes plus (+).

### Sensibilité de la composition stratosphérique

La Figure 6.25 montre les niveaux équatoriaux normalisés aux valeurs nominales des observations. Il apparaît que d'une manière globale, ces paramètres ont une influence faible sur la composition moyenne. Celle-ci semble donc contrôlée essentiellement par la chimie. Les influences les plus visibles sont celles de la force des vents et du coefficient de diffusion turbulente verticale. Le cas avec une faible diffusion horizontale a aussi un effet sur certaines espèces ( $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$ ,  $\text{HCN}$ ). En effet, ce cas renforce le contrôle des vents sur le transport stratosphérique, et se rapproche donc du cas avec vents plus intenses. Le coefficient de diffusion turbulente verticale conserve une influence sur le transport des espèces au niveau de la mésopause, vers 500 km, zone charnière déjà évoquée. Cela joue sur les niveaux stratosphériques des corps les plus sensibles à ce transport ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{HC}_3\text{N}$ ), mais aussi sur les contrastes en latitude (voir plus loin). Ceci étant dit, l'influence de ce coefficient est beaucoup plus visible dans la haute atmosphère, où il contrôle avec la photochimie la distribution des composés en fonction de l'altitude.

La Figure 6.26 présente les contrastes latitudinaux observés et ceux obtenus pour chaque

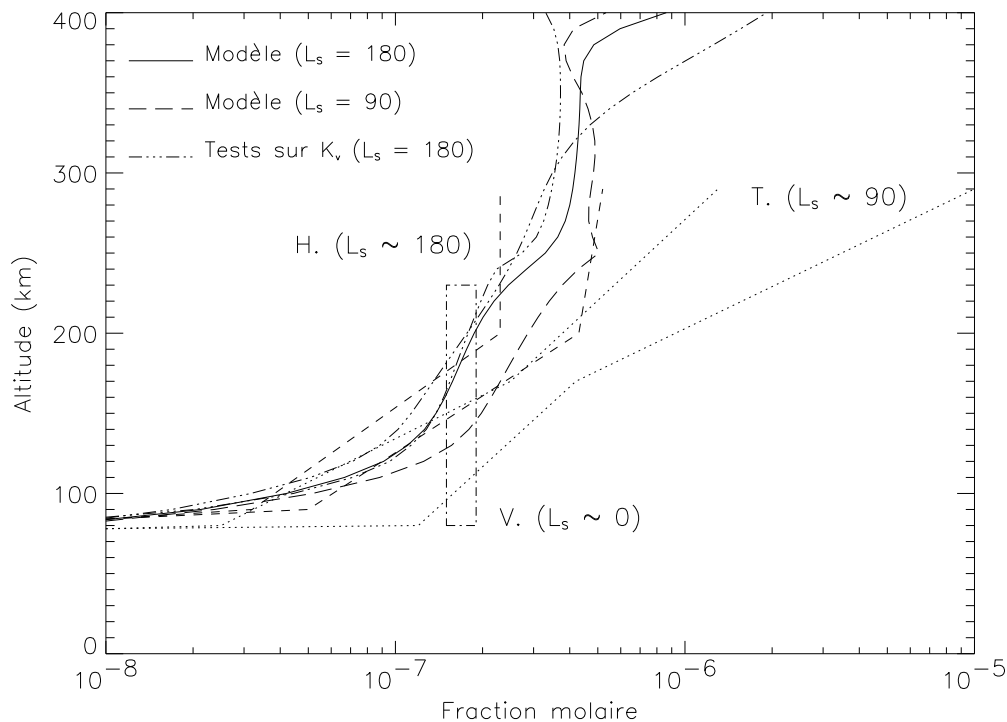


**Figure 6.26** – Tests de sensibilité: rapports entre les fractions molaires à  $50^\circ$  de latitude nord et à  $50^\circ$  de latitude sud (basse stratosphère). Les résultats observationnels (Coustenis et Bézard, 1995 [15]) sont marqués par des ronds noirs. Les résultats de la simulation de référence sont indiqués par des ronds gris, et ceux des tests sont indiqués par: (a) des losanges pour  $K_v \times 10$  et des triangles pour  $K_v \times 0,1$ ; (b) des losanges pour  $K_h \times 10$  et des triangles pour  $K_h \times 0,1$ ; (c) des losanges pour la vitesse des vents multipliée par 0,5 et des triangles pour la vitesse des vents multipliée par 2; (d) des losanges pour le renversement déphasé.

jeu de tests. On peut y mesurer l'influence des divers paramètres: la diffusion verticale (évoquée précédemment) dont le rôle est lié aux échanges entre haute et basse atmosphère, mais surtout la vitesse des vents (rôle majeur) et la diffusion horizontale. Quant à la phase du renversement, elle n'a qu'une influence mineure, ce qui peut s'expliquer: les contrastes latitudinaux semblent se construire essentiellement après le solstice et n'être inversés qu'après le renversement saisonnier. Ils sont donc visibles à l'équinoxe si ce renversement a juste, ou n'a pas encore, eu lieu. L'influence des paramètres liés à la dynamique stratosphérique se comprend également: des vents forts tendent à construire des contrastes importants, auxquels s'oppose la diffusion horizontale. Quand cette dernière prend de l'importance, elle réduit le contraste imposé par les vents. Une dépendance en latitude du coefficient  $K_h$  pourrait aider à ajuster la forme des variations observées. Cela se vérifie sur des essais effectués avec le modèle de traceurs avec rappel. Toutefois, une modification ad-hoc des paramètres ne semble pas utile dans la mesure où les valeurs a-priori issues du GCM permettent un accord satisfaisant, et où les incertitudes sont présentes dans de nombreux volets de la simulation. Une dernière remarque sur la Figure 6.26: dans le cas  $K_h \times 0,1$ , le profil de  $C_2H_4$  présente une légère augmentation de la fraction molaire vers

le pôle sud, alors que l'enrichissement important des latitudes nord commence au-dessus de  $50^\circ$  N. Cela donne un rapport ( $50^\circ$  N /  $50^\circ$  S) inférieur à un (le seul de toutes les séries de tests).

Avec l'introduction de la dynamique, l'influence de  $K_v$  dans la stratosphère est réduite, ce qui rend les comparaisons aux taux déduits des observations Voyager I/IRIS assez peu sensibles au choix de ce paramètre. Dans les modèles à une dimension, c'était bien sûr loin d'être le cas. Dans l'article de Lara *et al.* (1996) [50], une étude comparative est menée pour le choix du meilleur profil de  $K_v$ . Une des conclusions de cette étude est qu'il est difficile de faire un choix qui satisfasse tous les composés. En particulier, opter pour un profil qui permette de retrouver les résultats d'Hidayat *et al.* (1997) [34] concernant HCN amène les simulations des hydrocarbures à s'éloigner des observations Voyager. Dans le cas des simulations du modèle à deux dimensions, on obtient un profil de HCN assez proche des résultats d'Hidayat *et al.*, tout en ayant un accord satisfaisant pour les hydrocarbures. La sensibilité du profil équatorial d'HCN au coefficient  $K_v$  est présentée dans la Figure 6.27, avec les observations faites depuis la Terre. Compte-tenu des remarques faites au Paragraphe 6.4.3, cette sensibilité reste marginale. La dépendance en  $K_v$  des modèles à une dimension a été déplacée vers la dynamique atmosphérique, et celle-ci donne des résultats satisfaisants sans devoir ajuster de façon ad-hoc les paramètres déduits des simulations de circulation générale.



**Figure 6.27** – Profils simulés de HCN à l'équateur pour l'équinoxe: la simulation de référence (trait continu) et les deux simulations de sensibilité sur  $K_v$  (traits tiret-points). Les observations sont présentées de la même manière que pour la Figure 6.19.

## 6.7 Conclusion

La paramétrisation du transport par un coefficient de diffusion turbulente employée dans les modèles photochimiques à une dimension a montré ses limites. Elle cache beaucoup de physique, et ne peut dès lors permettre de comprendre des phénomènes liés à des transports horizontaux. Les variations latitudinales de la composition stratosphérique observées par Voyager font partie de cette catégorie. Le développement d'un modèle photochimique à deux dimensions tenant compte, même de manière simplifiée, du transport des espèces par la dynamique atmosphérique a permis de mettre en évidence son rôle dans le contrôle de la composition stratosphérique. En s'appuyant sur les résultats de ce modèle, sur l'étude de sensibilité faite autour des paramètres liés au transport et à la dynamique, ainsi que sur le modèle simplifié de traceurs, il est mis en évidence dans ce chapitre que la dynamique de la basse atmosphère contrôle, par la circulation axisymétrique et le mélange horizontal lié aux perturbations transitoires, la forme des variations latitudinales de la composition. La chimie quant à elle semble contrôler le niveau moyen des composés, mais également l'amplitude relative des contrastes latitudinaux, via les différences globales de composition entre la stratosphère et la haute atmosphère. Finalement, l'influence qu'avait la diffusion verticale sur les modèles à une dimension s'est transférée logiquement sur la dynamique stratosphérique introduite dans ce nouveau modèle. La diffusion verticale conserve son rôle au-dessus de la mésosphère, cette zone intermédiaire restant largement inconnue.

Les résultats de ce modèle sont globalement en bon accord avec les observations, aussi bien dans la haute atmosphère — qu'elle soit décrite par l'analyse de Smith *et al.*(1982) [89] ou par la récente analyse de Vervack *et al.*(1999) [107, 108] — que dans la stratosphère. Les valeurs équatoriales, mais aussi les variations latitudinales sont dans l'ensemble satisfaisantes par rapport aux observations Voyager. Les principales difficultés concernent la sous-estimation de  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  et  $CH_3C_2H$ , ainsi que le schéma chimique des polyynes et cyanopolyynes (en particulier  $C_4H_2$  et  $HC_3N$ ), avec le rôle délicat de leurs états excités métastables.

L'étude faite dans ce chapitre a été soumise pour être publiée dans *Icarus*. L'article est reproduit en annexe (voir page 161): **Seasonal variations of Titan's atmospheric composition**, Sébastien Lebonnois, Dominique Toubanc, Frédéric Hourdin et Pascal Rannou, mars 2000.

Pour aller plus loin et affiner notre compréhension des observations, il faut maintenant envisager de coupler ce modèle photochimique à un modèle de circulation générale. Cela d'autant plus que les variations de la composition stratosphérique peuvent avoir une influence sur les taux de refroidissement de l'atmosphère, ce qui doit avoir un impact sur la distribution des températures (et donc sur la circulation générale). Cette influence a été mise en évidence par Bézard *et al.* (1995) [4]. Ce couplage entre la photochimie et le modèle de circulation générale du L.M.D. a fait l'objet de la suite de ce travail de thèse, et est développé dans le chapitre suivant.





# Chapitre 7

## Le couplage avec la dynamique

### 7.1 Le Modèle de Circulation Générale du L.M.D.

Le Modèle de Circulation Générale (GCM) de l'atmosphère de Titan détaillé dans Hourdin *et al.* (1995) [39] sert de base au modèle couplé que nous allons développer dans ce chapitre. Ce GCM est à l'origine constitué d'une partie dynamique à trois dimensions relativement générale et d'une partie physique développée pour l'atmosphère de Titan. Il est présenté en détail dans la thèse de Frédéric Hourdin [36]. Nous reprenons ici ses principales caractéristiques.

La partie dynamique comprend essentiellement la résolution des équations primitives de la météorologie. Les approximations utilisées sont l'approximation de gaz parfait avec chaleur massique constante, l'approximation d'équilibre hydrostatique sur la verticale, et l'approximation de couche mince qui revient à négliger la variation verticale de la géométrie horizontale. Ces équations permettent de suivre la dynamique atmosphérique de grande échelle. Leur discrétisation spatiale utilise les différences finies, avec une résolution de 55 niveaux verticaux (la coordonnée utilisée étant la pression), 48 latitudes et 64 longitudes. Les effets des écoulements à des échelles plus petites que la maille sont paramétrés par un opérateur de dissipation horizontale. Cet opérateur est un laplacien, itéré trois fois de manière à concentrer la dissipation sur les petites échelles.

L'advection de traceurs a été incorporée dans le modèle pour pouvoir suivre le transport dynamique des espèces chimiques ainsi que des aérosols dans l'atmosphère. Le schéma utilisé est un schéma de transport à volumes finis du second ordre, avec limitation de pente (Van Leer, 1977; Hourdin et Armengaud, 1999 [106, 37]). Du fait du coût numérique de la version à trois dimensions du modèle, une version à deux dimensions a été développée. Cependant, ce modèle ne peut reproduire que la partie axi-symétrique des écoulements. Dans le cas de la circulation dans l'atmosphère de Titan, il faut donc introduire une paramétrisation permettant de tenir compte des ondes transitoires horizontales. Cette paramétrisation est réalisée à l'aide d'un opérateur de dissipation qui permet de simuler le transport latitudinal des traceurs et du moment cinétique par les ondes. Les constantes de temps caractéristiques de la dissipation de chaque grandeur sont autant de paramètres du modèle. Ces temps sont variables en altitude: un temps pour la troposphère et un autre pour la stratosphère, avec une transition autour de 150 km d'altitude.

La partie physique du modèle, plus spécifique à la planète modélisée, concerne le trans-

fert radiatif dans l'atmosphère ainsi qu'un certain nombre de paramétrisations physiques. Celles-ci sont une diffusion turbulente verticale (qui ne concerne pas les traceurs), un ajustement convectif et un suivi de la température de surface et dans le sol. Le transfert radiatif pour l'atmosphère de Titan est adapté directement du modèle de McKay *et al.* (1989) [63]. Une fois la composition atmosphérique et les aérosols fixés (ce qui conduit à des conditions uniformes en latitude), le transfert radiatif est évalué dans les domaines solaire (ultraviolet et visible) et thermique (infrarouge). Les espèces chimiques prises en compte sont l'azote, le méthane, l'hydrogène (et éventuellement l'argon) pour les calculs d'absorption induite par collision, ainsi que l'éthane et l'acétylène ( $C_2H_6$  et  $C_2H_2$ ). Nous qualifierons de « composition de base » la composition de l'atmosphère prise en compte dans le modèle avant l'introduction du module de photochimie. Celle-ci est la suivante: 1,5% de méthane, 0,3% d'hydrogène, pas d'argon, des fractions molaires de  $1,8 \times 10^{-6}$  pour l'acétylène et  $1,2 \times 10^{-5}$  pour l'éthane (limitées dans la troposphère par les profils de saturation).

Pour ce qui est des aérosols, le modèle a été récemment modifié par Pascal Rannou de manière à incorporer la description fractale des particules, et leur suivi microphysique. Les calculs radiatifs utilisent désormais ces aérosols fractals, qui peuvent être advectés par la dynamique atmosphérique, permettant un couplage complet entre microphysique et circulation générale. Ce modèle couplé est en cours de réglages et d'études. Dans le cadre de l'introduction d'un module photochimique dans ce modèle, nous avons fixé ces aérosols dans une configuration uniforme en latitude, reproduisant du mieux possible l'albedo de Titan. Ainsi, l'analyse du couplage entre photochimie et circulation générale est dissociée de l'étude précédente.

## 7.2 Introduction d'un module de photochimie

### 7.2.1 Suivi de la composition et couplage radiatif

La composition chimique a été introduite dans le GCM à deux dimensions: le nombre de composés pris en compte est un nouveau paramètre. Chaque espèce chimique est identifiée par son nom, et on suit l'évolution de sa fraction molaire. Celle-ci est définie en latitude sur chaque point de grille (49 latitudes, du pôle nord au pôle sud), et en altitude comme valeur moyenne sur chacune des 55 couches. Ces traceurs sont advectés de la même manière que les traceurs aérosols, et sont également dissipés horizontalement. Les temps caractéristiques de dissipation peuvent être choisis indépendamment de ceux des aérosols ou des autres grandeurs dynamiques.

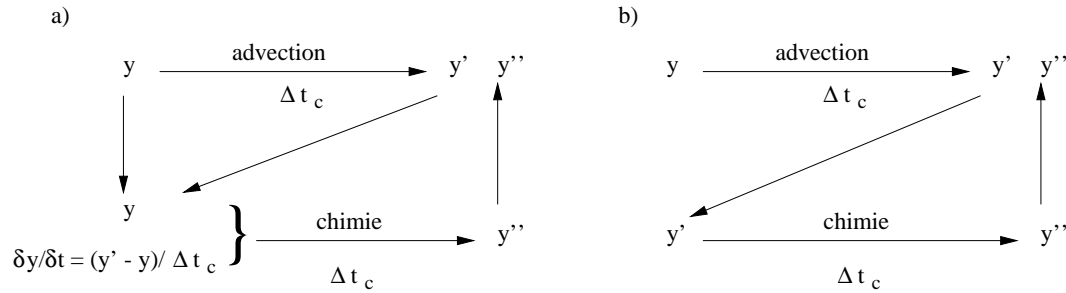
De manière à pouvoir coupler la composition ainsi suivie et la dynamique atmosphérique, les routines qui calculent le transfert radiatif ont été modifiées. Toutefois, la possibilité de découpler ces deux phénomènes a été conservée, le transfert radiatif continue d'utiliser alors la composition de base. L'argon n'est pas introduit dans la composition atmosphérique, ce paramètre reste donc géré indépendamment (base: pas d'argon). La principale modification a consisté à permettre de prendre en compte les variations latitudinales de la composition. Ceci nécessite de recalculer à chaque itération physique le transfert radiatif infrarouge, en prenant pour chaque latitude les profils de  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $C_2H_2$  et  $C_2H_6$  correspondants. La possibilité de prendre en compte également d'autres espèces chimiques

pourra être envisagée, pour étudier l'effet d'un enrichissement dans les hautes latitudes hivernales (voir Bézard *et al.*, 1995 [4]).

## 7.2.2 Modules photochimiques

### Schéma temporel

La composition atmosphérique est désormais advectée et dissipée horizontalement pendant les itérations dynamiques. La chimie est introduite sous forme d'un module auquel il est fait appel régulièrement. Le pas de temps  $\Delta t_c$  des itérations chimiques est ajustable. Deux schémas temporels ont été envisagés: dans le premier cas (Figure 7.1a), le module chimique repart de la composition avant transport, et prend en compte un terme de transport calculé à partir de la composition après transport. Dans le second cas (Figure 7.1b), l'itération chimique se fait avec la composition après transport, et aucun terme de transport n'est ajouté.



**Figure 7.1** – Schémas temporels envisagés pour l'insertion du module de photochimie dans le GCM.

Le module photochimique résout le système d'équations de continuité de la même manière que les modèles de photochimie présentés précédemment.

### Diffusion verticale

La diffusion verticale peut être prise en compte dans le module photochimique. Comme le « plafond » du GCM est situé vers 500 km, seule la diffusion turbulente (coefficient  $K_v$ ) a été considérée. Le terme des équations de continuité lié à cette diffusion est:

$$n \frac{\partial y_i}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 K_v n \frac{\partial y_i}{\partial r})}{\partial r}, \quad (7.1)$$

avec  $n$  la densité totale à la distance  $r$  du centre de Titan,  $y_i$  la fraction molaire de l'espèce  $i$  et  $K_v$  le coefficient de diffusion verticale turbulente. La discrétisation verticale de cette équation se fait comme suit: la densité  $n^j$  et les fractions molaires  $y_i^j$  sont les valeurs moyennes sur la couche  $j$ . La distance radiale  $r^j$  et le coefficient  $K_v^j$  sont estimés à la limite inférieure de la couche. On évalue la distance radiale du centre de la couche  $r'^j$ , l'épaisseur de la couche  $\Delta r^j$ , la distance entre deux centres de couches successives  $\Delta r^{j+1/2}$  et la densité à l'intercouche  $n^{j+1/2}$  par:

$$r'^j = \frac{r^j + r^{j+1}}{2} \quad (7.2)$$

$$\Delta r^j = r^{j+1} - r^j \quad (7.3)$$

$$\Delta r^{j+1/2} = r'^{j+1} - r'^j \quad (7.4)$$

$$= \frac{r^{j+2} - r^j}{2} \quad (7.5)$$

$$n^{j+1/2} = n^j + \frac{(n^{j+1} - n^j) \Delta r^j}{\Delta r^{j+1/2} \frac{\Delta r^j}{2}}. \quad (7.6)$$

Le terme de diffusion s'écrit alors

$$n^j \frac{\Delta y_i^j}{\Delta t} = \frac{1}{(r'^j)^2 \Delta r^j} \left[ (r^{j+1})^2 K_v^{j+1} n^{j+1/2} \left( \frac{y_i^{j+1} - y_i^j}{\Delta r^{j+1/2}} \right) - (r^j)^2 K_v^j n^{j-1/2} \left( \frac{y_i^j - y_i^{j-1}}{\Delta r^{j-1/2}} \right) \right]. \quad (7.7)$$

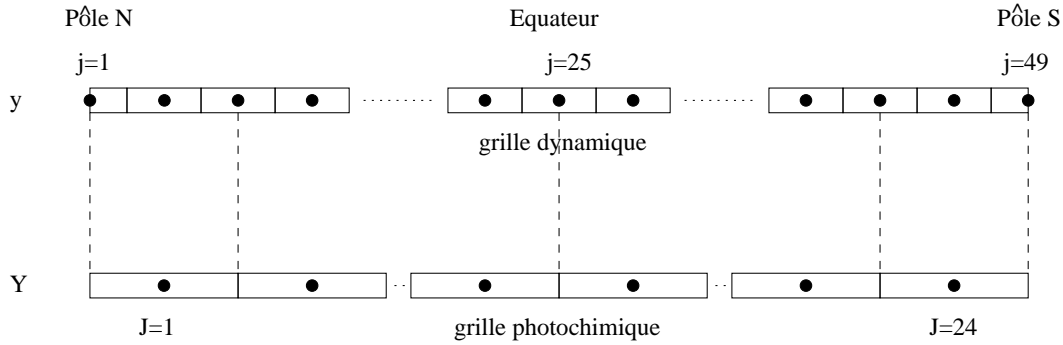
Pour la couche au-dessus de la surface, un terme source  $F_i^0$  peut être introduit:

$$n^1 \frac{\Delta y_i^1}{\Delta t} = \frac{1}{(r'^1)^2 \Delta r^1} \left[ (r^2)^2 K_v^2 n^{1+1/2} \left( \frac{y_i^2 - y_i^1}{\Delta r^{1+1/2}} \right) + (r^1)^2 F_i^0 \right]. \quad (7.8)$$

Pour la dernière couche, on force la composition à rester constante. Cette condition aux limites est la même que pour la version limitée à 500 km du modèle photochimique à deux dimensions.

### Résolution horizontale de la photochimie

Du fait des temps de calcul importants pour l'inversion des matrices chimiques, laisser 49 latitudes dans le module photochimique n'est pas envisageable. La résolution horizontale est donc réduite d'un facteur deux lors du passage à la chimie. Le schéma employé est le suivant:



Lors du passage à la chimie, on évalue la composition sur la grille réduite:

$$Y^J = \frac{y^{j-1} \cos \left( \frac{3}{4} \phi^{j-1} + \frac{\phi^j}{4} \right) + 2y^j \cos \phi^j + y^{j+1} \cos \left( \frac{3}{4} \phi^{j+1} + \frac{\phi^j}{4} \right)}{\frac{3}{4} \cos \phi^{j+1} + \frac{3}{4} \cos \phi^{j-1} + \frac{5}{2} \cos \phi^j}, \quad (7.9)$$

où  $\phi$  est la latitude et  $j = 2 \times J$ ,  $J$  allant de 1 à 24. Avec les approximations

$$\cos \left( \frac{3}{4} \phi^{j\pm 1} + \frac{\phi^j}{4} \right) = \frac{3}{4} \cos \phi^{j\pm 1} + \frac{\cos \phi^j}{4} \quad (7.10)$$

$$\text{et} \quad \cos \phi^{j-1} + \cos \phi^{j+1} = 2 \cos \phi^j, \quad (7.11)$$

on obtient

$$Y^J = y^{j-1} \left( \frac{3}{16} \frac{\cos \phi^{j-1}}{\cos \phi^j} + \frac{1}{16} \right) + \frac{y^j}{2} + y^{j+1} \left( \frac{3}{16} \frac{\cos \phi^{j+1}}{\cos \phi^j} + \frac{1}{16} \right). \quad (7.12)$$

En sortant de la chimie, la conversion inverse est effectuée:

- pour  $j = 2 \times J$  (et les pôles):

$$y^j = Y^J, \quad (7.13)$$

- pour  $j = 2 \times J - 1$  (sauf pôle nord):

$$y^j = Y^{J-1} \left( \frac{1}{8} \frac{\cos \phi^{j-1}}{\cos \phi^j} + \frac{3}{8} \right) + Y^J \left( \frac{1}{8} \frac{\cos \phi^{j+1}}{\cos \phi^j} + \frac{3}{8} \right). \quad (7.14)$$

### Deux modules pour la photochimie

Deux modules photochimiques ont été développés: le premier utilise le principe du rappel simple pour simuler la chimie (voir Paragraphe 6.5), ce qui permet une étude plus facile de l'interaction entre composition et dynamique par l'intermédiaire du transfert radiatif. Le second module reprend de façon complète le modèle photochimique des chapitres précédents.

Pour le premier module (que nous appellerons module de rappel), seuls 6 corps sont pris en compte:  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_6$  et  $HCN$ . La composition initiale est prise comme dans le modèle photochimique à deux dimensions: 2% pour le méthane (sauf dans la troposphère, où le profil de base est repris), environ 0,1% pour l'hydrogène, les profils de rappel pour  $C_2H_2$ ,  $C_2H_6$  et  $HCN$  sont semblables à ceux présentés Fig. 6.21, avec toutefois les ajustements suivants: afin d'être plus proche des valeurs observées par Voyager dans la stratosphère, le profil de  $C_2H_6$  a été multiplié par un facteur 5 au-dessus de 100 km ( $1,5 \times 10^{-5}$  à 100 km,  $4 \times 10^{-4}$  au-dessus de 350 km), et celui de  $C_2H_2$  a été divisé par 4 ( $4 \times 10^{-7}$  à 100 km,  $5 \times 10^{-5}$  à 500 km). Pour les temps caractéristiques du rappel, les profils de la Figure 6.22 sont repris, et pour  $N_2$ ,  $CH_4$  et  $H_2$ , ce temps est fixé arbitrairement à  $1 \times 10^6$  s.

Le second module a été construit pour reprendre la photochimie complète. Les paramètres fixes sont le profil du coefficient  $K_v$ , la composition de la couche supérieure et les flux en surface de  $N_2$  et  $CH_4$ . Pour des raisons de simplification, les profils des pressions de vapeur saturante sont fixes, uniformes en latitude et initialisés à partir des conditions équatoriales. Les résultats du GCM présentés dans Hourdin *et al.* (1995) [39] montrent que les températures pour des altitudes inférieures à 90 km sont assez constantes en fonction de la latitude et de la saison. La même approximation est faite pour les vitesses des réactions chimiques. Par contre, les taux de photodissociation sont calculés en fonction du temps et de la latitude, à partir des flux ultraviolets utilisés dans le chapitre précédent.

## 7.3 Rétroaction radiative

A l'aide du module de rappel, plus simple à utiliser, nous avons voulu dans un premier temps étudier la rétroaction radiative liée à la variation latitudinale des fractions molaires de l'acétylène et de l'éthane, ainsi que l'effet d'une variation globale du taux d'hydrogène. Cette étude préliminaire a été faite après validation des modifications apportées au calcul du transfert radiatif. Dans le Tableau 7.1 sont résumés les principaux paramètres concernant toutes les simulations de cette première étude.

**Tableau 7.1** – *Récapitulatif des principaux paramètres du modèle.*

<b>Nombre d'itérations par jour:</b>			
	- dynamique	10000	
	- dissipation	2000	
	- physique	20	
	- chimie	1	
<b>Dissipation:</b>			
	Temps caractéristiques (en s)		Nombre d'itérations de l'opérateur
	Troposphère	Stratosphère	
rotationnel	$1 \times 10^4$	$4 \times 10^3$	3
du vent			
divergence	$1 \times 10^4$	$4 \times 10^3$	3
du vent			
température	$5 \times 10^7$	$5 \times 10^6$	1
traceurs	$5 \times 10^7$	$5 \times 10^6$	1
<b>Aérosols:</b>			
	fixés uniformes en latitude	pas de microphysique	pas d'advection

### 7.3.1 Validation du couplage radiatif

Afin de valider le couplage entre le transfert radiatif et la composition introduite dans le GCM, nous avons comparé une simulation découplée qui utilise la composition de base pour les calculs radiatifs avec une simulation couplée dont la composition est forcée à être et à rester identique à cette composition de base. Dans cette simulation couplée, la composition introduite (initialisée à celle de base de manière uniforme en latitude) est utilisée pour les calculs radiatifs, mais ne subit ni advection, ni module chimique. Conformément à ce qui est attendu, l'atmosphère se comporte exactement de la même manière dans les deux cas. Les simulations ont été menées sur quelques années de Titan, de manière à obtenir une évolution atmosphérique stable.

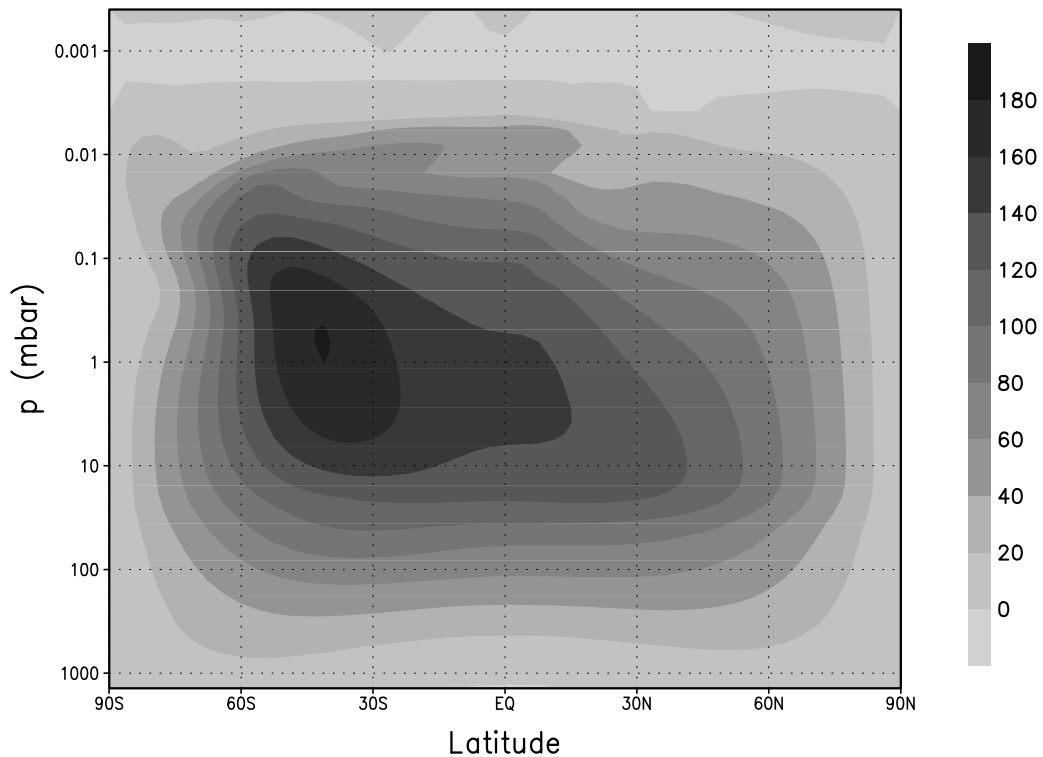
### 7.3.2 Simulation couplée avec le module de rappel

Une simulation couplée a été menée sur une dizaine d'années de Titan, en incluant cette fois l'advection des espèces chimiques et le module de rappel. Les deux schémas temporels ont été utilisés sans qu'aucune différence entre les deux ne soit visible. La diffusion verticale des espèces chimiques est incluse, avec le profil du coefficient  $K_v$  de Toubanc *et al.* (1995) [104].

### Circulation

Du point de vue de la circulation atmosphérique, les simulations couplée et découplée sont très similaires. Les vents zonaux sont présentés Figure 7.2 pour la longitude solaire correspondant à l'occultation de 28-Sgr (Hubbard *et al.*, 1993 [40]). Vers 0,25 mbar (altitude représentative du profil de vent déduit des observations de l'occultation stellaire),

bien que le pic de vitesse soit en accord avec les observations tant sur la position que sur la vitesse ( $180 \text{ m.s}^{-1}$ ), le reste de la circulation est globalement trop intense ( $130\text{-}150 \text{ m.s}^{-1}$  alors que le profil observé est plutôt vers  $80\text{-}100 \text{ m.s}^{-1}$ ). Dans le cas de la simulation découplée, la circulation zonale est encore plus intense. Pour ce qui est de la circulation méridienne, on a une cellule de Hadley directe, pôle à pôle, avec un renversement situé un peu après l'équinoxe. Cette circulation est très semblable à celle décrite dans Hourdin *et al.* (1995) [39].

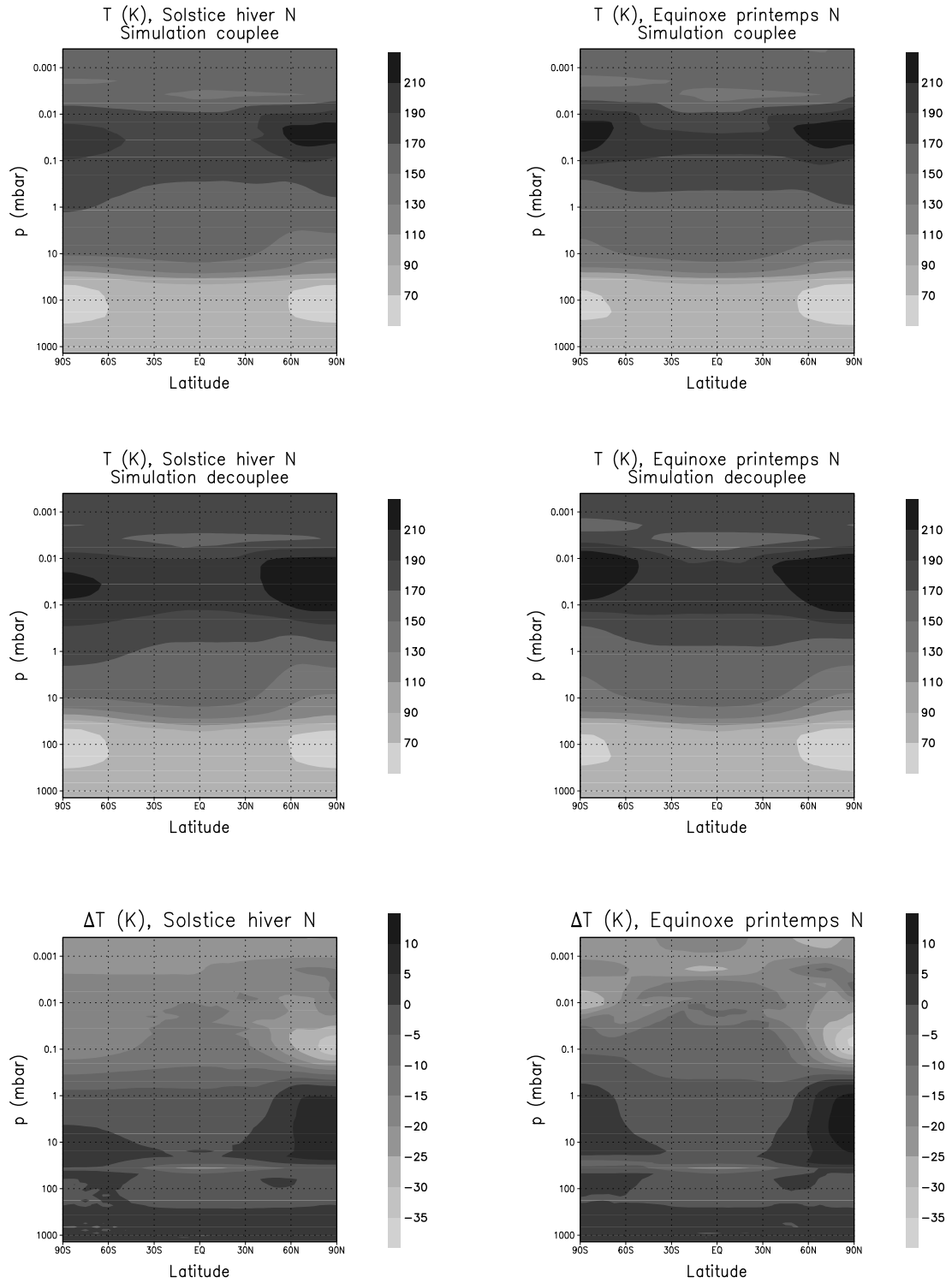


**Figure 7.2** – Simulation couplée: vent zonal (en  $\text{m.s}^{-1}$ ), à l'époque de l'occultation de 28-Sgr ( $L_S \sim 128$ , voir Hubbard et al., 1993 [40]).

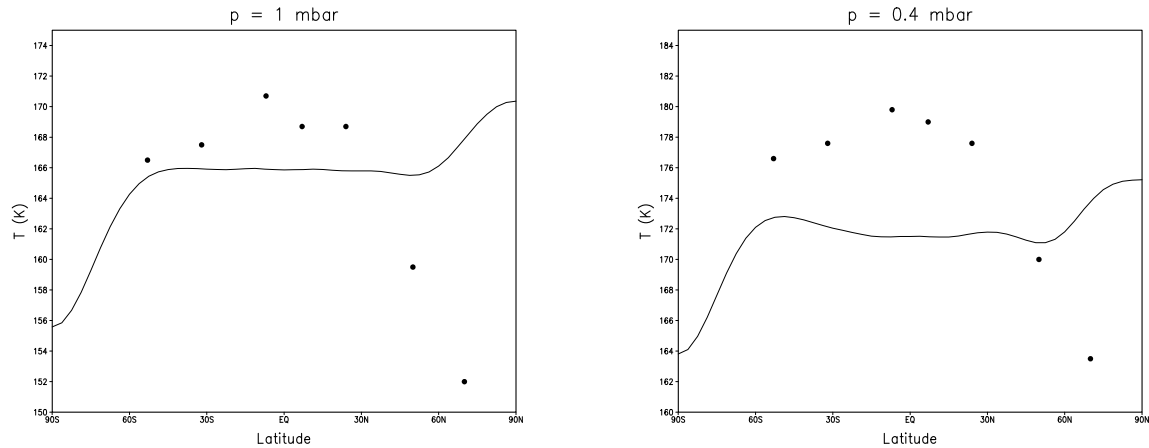
### Température

La comparaison des champs de température entre les deux simulations est une étape nécessaire pour évaluer l'impact radiatif du couplage. Figure 7.3, la température est présentée à deux saisons (solstice d'hiver nord et équinoxe suivant), pour les deux simulations. La différence est également tracée. Le couplage a entraîné une baisse de la température au-dessus de 1 mbar, surtout dans la zone 60-90 N, autour de 0,1 mbar. Cet effet, situé dans une région où les espèces chimiques sont enrichies, était prévisible. Par contre il y a aussi une augmentation de la température dans la même zone de latitudes, mais plus bas, entre 1 et 20 mbar, ce qui est plus inattendu. La comparaison des profils latitudinaux aux observations vers 1 et 0,4 mbar (Figure 7.4) montre un comportement inverse à celui observé aux latitudes sortant de l'hiver.





**Figure 7.3** – Champs de température au solstice d’hiver nord et à l’équinoxe de printemps nord, pour les simulations couplée et découplée. Le troisième panneau présente le champ  $\Delta T = T_{\text{couplée}} - T_{\text{découplée}}$ .



**Figure 7.4** – Comparaison des profils de température de la simulation couplée avec les observations (cercles noirs, Coustenis et Bézard, 1995 [15]), pour les niveaux de pression recommandés.

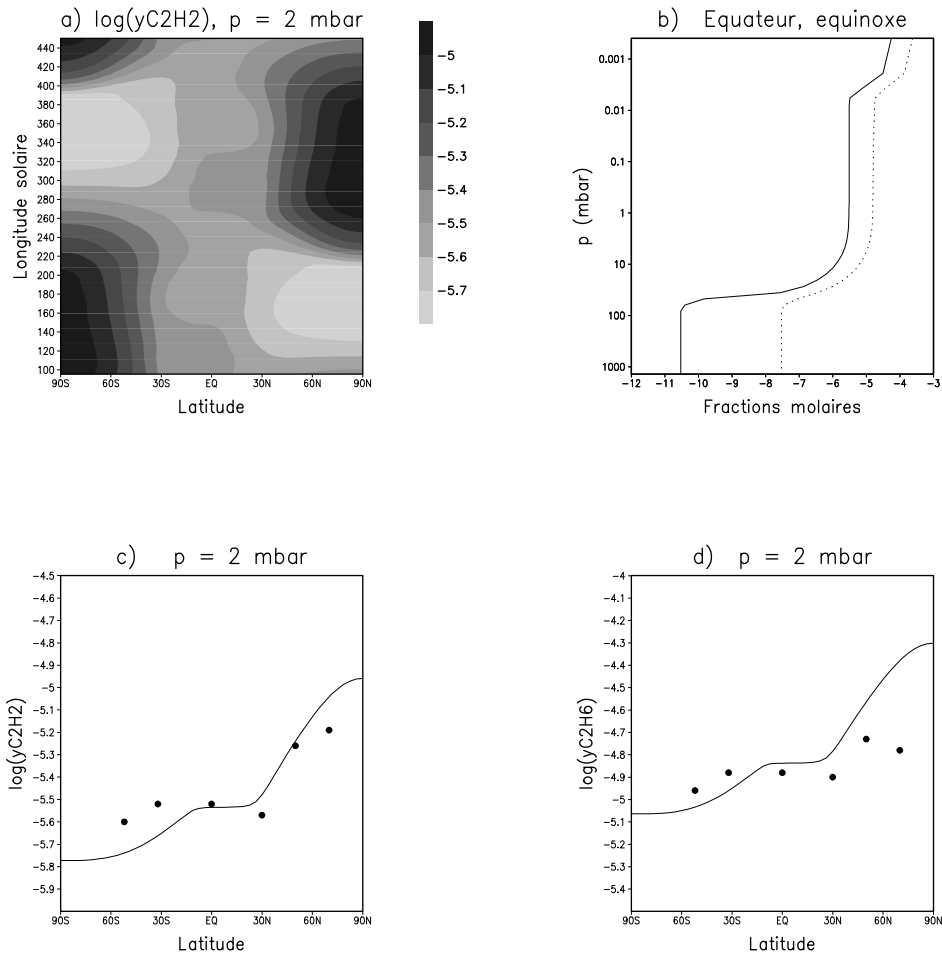
### Composition

En ce qui concerne la composition (simulation couplée uniquement), les trois espèces chimiques qui présentent des variations latitudinales sont  $C_2H_2$ ,  $C_2H_6$  et HCN. Elles ont un comportement très semblable avec un profil vertical similaire, ce qui explique des variations latitudinales très proches. La Figure 7.5 montre les profils verticaux de  $C_2H_2$  et  $C_2H_6$  à l'équateur (pour l'équinoxe), ainsi que leurs profils latitudinaux comparés aux observations Voyager I/IRIS (Coustenis et Bézard, 1995 [15]). L'évolution temporelle de ces contrastes est indiquée dans le cas de l'acétylène. Les variations latitudinales de  $C_2H_2$  sont bien représentatives de celles observées, alors que celles de  $C_2H_6$  sont exagérées. Cela s'explique par le taux d'éthane imposé au plafond, qui est trop important par rapport aux simulations du modèle photochimique à deux dimensions (voir Fig. 6.13). Si le profil était plus homogène sur toute la verticale, les variations latitudinales seraient plus faibles. Cependant, cet enrichissement va permettre de bien mettre en évidence l'effet radiatif de l'éthane.

### Analyse de l'interaction

Pour analyser l'impact qu'ont eu les variations spatiales de la composition sur le champ de température, il faut dans un premier temps regarder les taux de refroidissement calculés dans le modèle. Ces taux sont évalués au solstice et à l'équinoxe, mais étant donné la faible différence entre ces deux périodes, nous ne discuterons ici que du solstice. A partir d'un champ de température fixé (celui de la simulation découplée), les taux de refroidissement notés  $Q$  ont été évalués dans cinq cas :

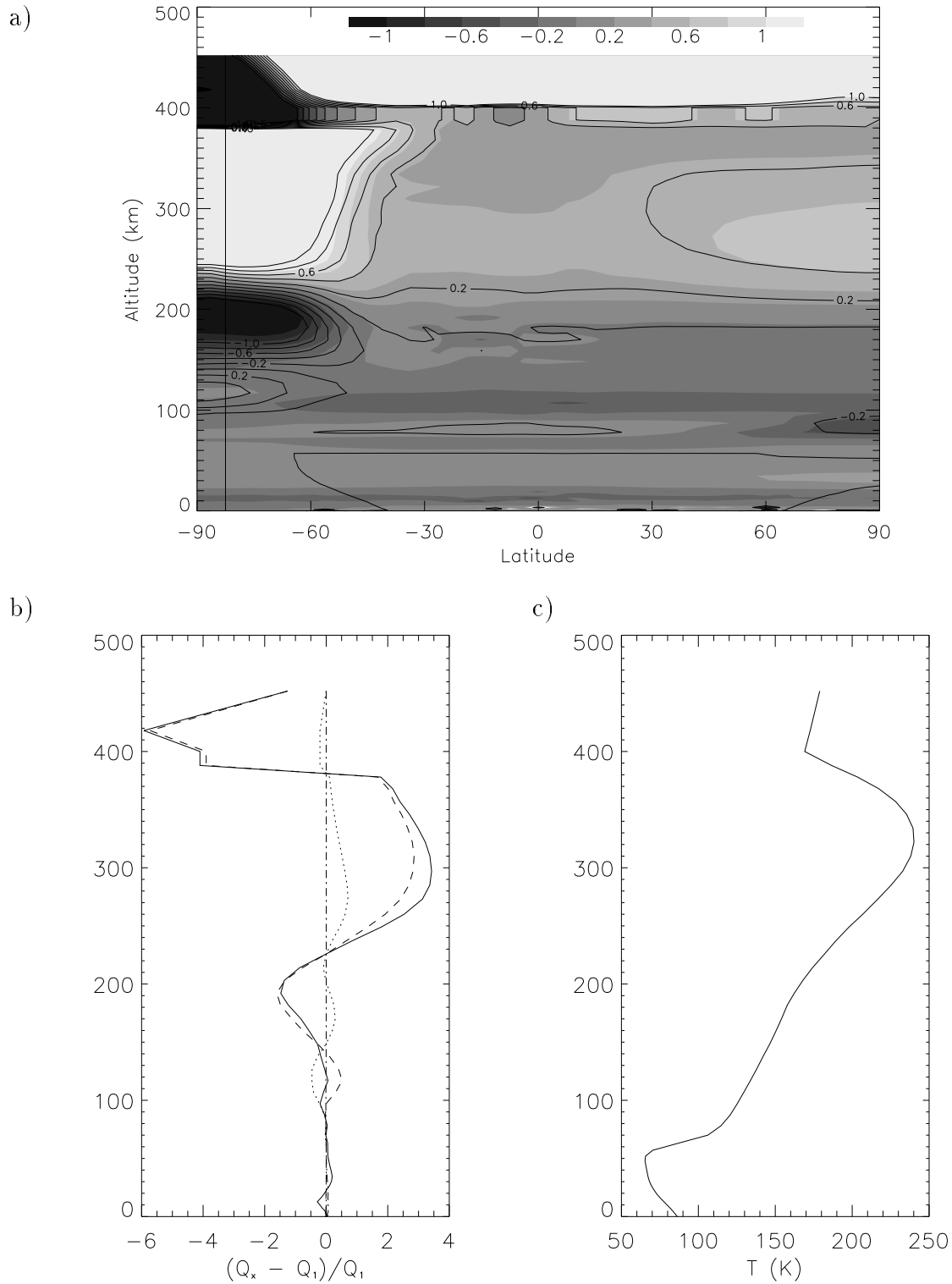
1. pour la composition de base
2. pour la composition obtenue avec la simulation couplée
3. pour une composition mixte:  $C_2H_2$  pris de la simulation couplée, les autres espèces étant fixées à la composition de base



**Figure 7.5** – Composition de l’atmosphère pour la simulation couplée: (a) évolution temporelle du profil latitudinal d’acétylène à 2 mbar, (b) profils verticaux de  $C_2H_2$  et  $C_2H_6$  à l’équateur (pour l’équinoxe), (c,d) comparaison des profils latitudinaux de ces deux espèces avec les observations (cercles noirs, Coustenis et Bézard, 1995 [15]), pour les pressions approchées des maxima de la fonction de poids (équinoxe de printemps nord).

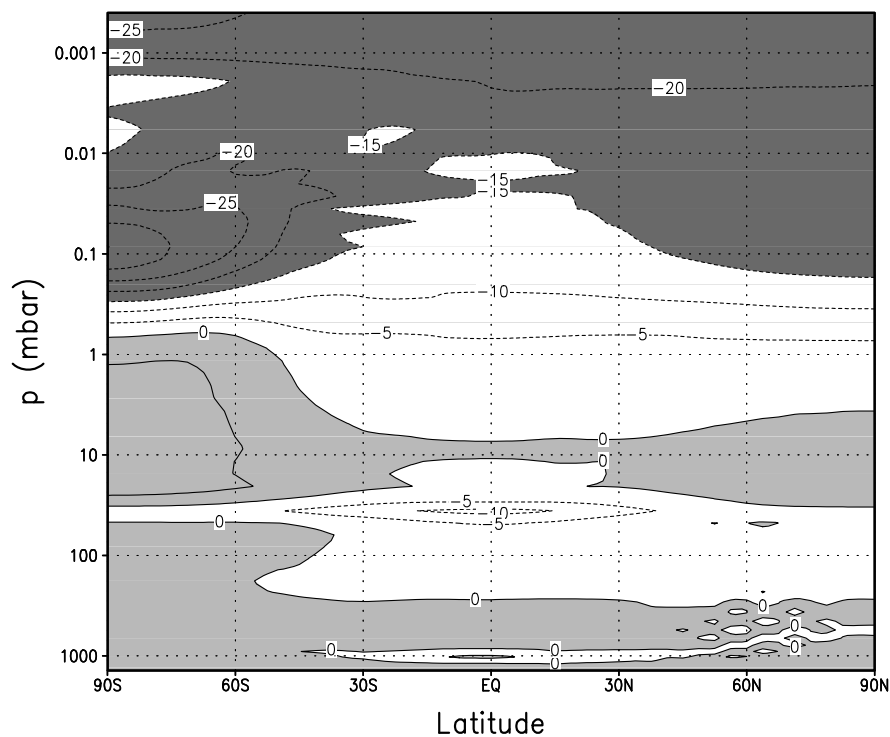
4. pour une composition mixte:  $C_2H_6$  pris de la simulation couplée
5. pour une composition mixte:  $H_2$  pris de la simulation couplée.

L’effet global du couplage est obtenu par  $(Q_2 - Q_1)/Q_1$ , et l’effet de chaque espèce est distingué:  $(Q_3 - Q_1)/Q_1$  (respectivement  $Q_4$  et  $Q_5$ ) pour  $C_2H_2$  (respectivement  $C_2H_6$  et  $H_2$ ). Figure 7.6a sont tracés la carte de l’effet global et celle de l’effet de  $C_2H_6$ . Une coupe est effectuée vers  $80^\circ$  (hémisphère d’hiver) pour séparer les effets des différents constituants (Figure 7.6b). Il apparaît que l’effet largement dominant est celui de  $C_2H_6$ . L’impact est essentiellement visible pour des latitudes hivernales supérieures à  $40^\circ$ . C’est dans cette zone que la concentration d’éthane est fortement augmentée par la circulation (voir Figure 7.7). Le refroidissement lié à  $C_2H_6$  a fortement augmenté dans la région située au-dessus de 220 km environ, mais inversement, il y a un effet de chauffage relatif dans deux régions: au niveau de la mésopause, et dans la stratosphère, entre 150 et 220 km.

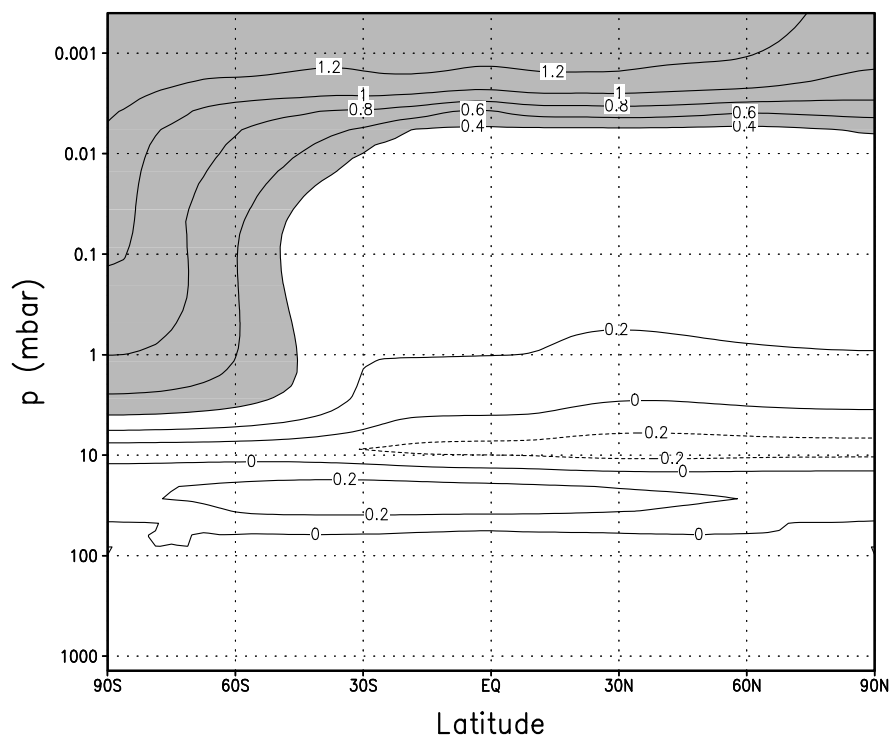


**Figure 7.6** – (a) Variations du taux de refroidissement en fonction de la composition: les dégradés correspondent à l'effet global  $((Q_2 - Q_1)/Q_1)$  et les contours correspondent à l'effet de  $C_2H_6$  uniquement  $((Q_4 - Q_1)/Q_1)$ . Le trait vertical indique la latitude à laquelle est faite la coupe de la figure suivante. (b) Effets des différents composés sur le taux de refroidissement, vers 80° (hémisphère d'hiver): effet global (trait continu), effets de  $C_2H_2$  (trait pointillé),  $C_2H_6$  (tirets) et  $H_2$  (trait tiret-point). (c) Profil de température pour la simulation découplée, à la même latitude. Ces trois graphes correspondent au solstice d'hiver sud ( $L_S = 90^\circ$ ).

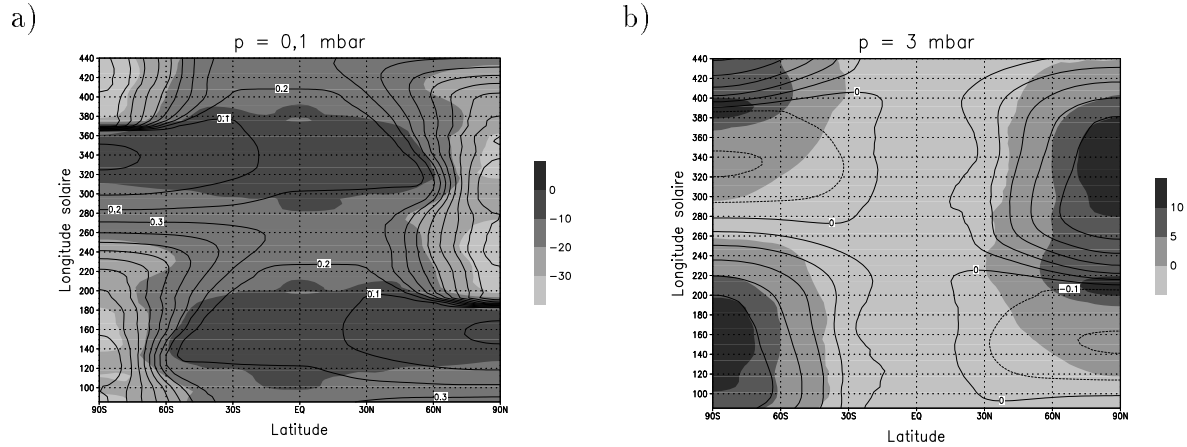
a)



b)



**Figure 7.7** – (a) *Ecart de température entre les simulations couplée et découplée, au solstice d'hiver sud:  $\Delta T = T_{\text{couplée}} - T_{\text{découplée}}$ . La zone gris clair marque un réchauffement relatif, la zone gris foncé indique un refroidissement fort.* (b) *Variations de la fraction molaire d'éthane:  $\Delta \log(y_{\text{C}_2\text{H}_6}) = \log(y_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{couplée}}) - \log(y_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{découplée}})$ . La zone de fort enrichissement est indiquée en gris.*



**Figure 7.8** – *Ecart de température entre les simulations couplée et découplée, en fonction du temps pour les niveaux de pression (a) 0,1 mbar et (b) 3 mbar. Sont superposés les contours des variations de la fraction molaire d'éthane.*

Ces variations du taux de refroidissement sont corrélées avec les variations de la température entre les deux simulations (Figure 7.7). On constate une forte baisse des températures au-dessus de 1 mbar (vers 200 km) pour les hautes latitudes hivernales, et dans la région au-dessous, la baisse du taux de refroidissement induit un réchauffement relatif. L'effet sur la température est corrélé avec les variations de la concentration d'éthane entre les deux simulations, tant du point de vue spatial que temporel (Figure 7.8). Le renversement saisonnier se fait durant la période séparant l'équinoxe de printemps du solstice d'été.

L'analyse de l'effet des variations de composition sur le taux de refroidissement n'est pas chose facile. Toutefois, nous proposons ici une étude préliminaire qui permet d'avancer quelques pistes. Le taux de refroidissement est calculé à partir des flux d'énergie ascendant  $F^\uparrow(z)$  et descendant  $F^\downarrow(z)$ . En effet,  $Q(z)$  représente l'énergie s'échappant de l'élément d'air. En prenant comme convention que  $F^\uparrow(z)$  est compté positivement dans le sens des altitudes croissantes, et la convention opposée pour  $F^\downarrow(z)$ , on a

$$Q(z) \propto \frac{d(F^\uparrow(z) - F^\downarrow(z))}{dz}. \quad (7.15)$$

Le calcul se fait par intégration sur tout le spectre infrarouge, mais pour simplifier la discussion, nous nous plaçons par la suite de façon implicite à une seule longueur d'onde. Les flux sont évalués par:

$$F^\uparrow(z) = \int_0^z \pi B(z') \frac{dT(z', z)}{dz'} dz' + F^\uparrow(0) \mathcal{T}(0, z), \quad (7.16)$$

$$F^\downarrow(z) = - \int_z^\infty \pi B(z') \frac{dT(z, z')}{dz'} dz', \quad (7.17)$$

où  $F^\uparrow(0)$  représente le flux issu de la surface,  $B(z)$  est la fonction de Planck (à la fréquence  $\nu$ ) pour la température  $T(z)$ :

$$B(z) = \frac{2h\nu^3}{c^2 (\exp[h\nu/k_B T(z)] - 1)}, \quad (7.18)$$

et  $\mathcal{T}(z, z')$  correspond à la transmission monochromatique entre les altitudes  $z$  et  $z'$  (fraction de l'énergie transmise):

$$\mathcal{T}(z, z') = \exp\left(-\frac{1}{\mu_0} \int_z^{z'} K(z'') dz''\right) = \exp\left(\frac{\tau(z') - \tau(z)}{\mu_0}\right) \quad (7.19)$$

avec  $\mu_0 = 1/1.66$  le cosinus de l'angle zénithal moyen (utilisé pour simplifier l'intégration spatiale de l'intensité),  $K(z)$  le coefficient d'absorption monochromatique de la couche d'air et

$$\tau(z) = \int_z^\infty K(z') dz' \quad (7.20)$$

la profondeur optique à l'altitude  $z$ .

En soustrayant les Equations 7.16 et 7.17, puis en dérivant, on obtient:

$$\begin{aligned} \frac{d(F^\uparrow(z) - F^\downarrow(z))}{dz} &= F^\uparrow(0) \frac{d\mathcal{T}(0, z)}{dz} \\ &+ \int_0^z \pi B(z') \frac{d^2 \mathcal{T}(z', z)}{dz dz'} dz' \\ &+ \int_z^\infty \pi B(z') \frac{d^2 \mathcal{T}(z, z')}{dz dz'} dz'. \end{aligned} \quad (7.21)$$

Cette équation peut être réorganisée et s'écrire sous la forme:

$$\begin{aligned} Q(z) &\propto (F^\uparrow(0) - \pi B(z)) \frac{d\mathcal{T}(0, z)}{dz} \\ &+ \pi B(z) \frac{d\mathcal{T}(z, \infty)}{dz} \\ &+ \left[ \int_0^z \pi (B(z') - B(z)) \frac{d^2 \mathcal{T}(z', z)}{dz dz'} dz' + \int_z^\infty \pi (B(z') - B(z)) \frac{d^2 \mathcal{T}(z, z')}{dz dz'} dz' \right]. \end{aligned} \quad (7.22)$$

Ces trois termes représentent respectivement:

- le refroidissement vers la surface: le facteur  $d\mathcal{T}(0, z)/dz = -(K(z)/\mu_0)\mathcal{T}(0, z)$  est négatif, ce terme est donc un refroidissement pour l'altitude  $z$  si la température y est plus élevée qu'à la surface.
- le refroidissement vers l'espace: le facteur  $d\mathcal{T}(z, \infty)/dz = (K(z)/\mu_0)\mathcal{T}(z, \infty)$  est positif.
- les termes d'échange avec les autres niveaux:  
le facteur  $d^2 \mathcal{T}(z, z')/dz dz' = -(K(z)K(z')/\mu_0^2)\mathcal{T}(z, z')$  est négatif, ces termes sont donc un refroidissement pour l'altitude  $z$  si la température y est plus élevée qu'à l'altitude  $z'$ .

Il est vraisemblable que le terme de refroidissement vers l'espace soit le terme dominant. Afin d'analyser les effets des variations de composition sur ce terme, nous l'avons évalué en considérant l'atmosphère isotherme. En effet, dans ce cas,  $dF^\uparrow(z)/dz$  est égal au refroidissement vers la surface, et  $-dF^\downarrow(z)/dz$  est égal au refroidissement vers l'espace. Bien sûr, du fait de l'hypothèse isotherme, ces deux termes sont approchés, mais cela donne accès

à leur comportement face aux variations de composition. Ces calculs permettent d'abord de montrer que le terme de refroidissement vers la surface est effectivement beaucoup plus faible que le refroidissement vers l'espace. Ensuite, les variations de la composition ont sur ce dernier des effets très similaires à ceux visibles sur le taux de refroidissement  $Q$  complet: (1) un refroidissement relatif fort entre 200 et 500 km d'altitude, d'autant plus fort que l'altitude est élevée, (2) un chauffage relatif entre 100 et 200 km d'altitude, (3) les variations sont essentiellement dues aux variations de la quantité d'éthane, enfin (4) les variations liées à l'acétylène sont également très similaires à celles visibles sur  $Q$ , avec une zone de chauffage relatif située un peu plus bas que pour l'éthane. Cela confirme que le refroidissement vers l'espace est le terme dominant. L'effet de la variation de la composition vient du produit  $K(z)\exp(-\tau(z)/\mu_0)$ . La variation de  $K(z)$  favorise le refroidissement, et elle est d'autant plus importante que l'altitude est élevée. Par contre, la variation de  $\exp(-\tau(z)/\mu_0)$  a un rôle opposé. Le refroidissement est donc surtout favorisé dans la partie la plus élevée de l'atmosphère, tandis qu'il y a réchauffement relatif plus bas.

Essayons maintenant de regarder les termes d'échange, dans deux cas. D'abord, le cas  $z \sim 400$  km, au niveau de la mésopause. Ces termes d'échange représentent essentiellement un chauffage de la part de la région où la variation de l'absorption est la plus forte. Ce chauffage est donc fortement favorisé. Ceci pourrait expliquer que la variation de  $Q$  soit négative dans cette région. Enfin, le cas de la basse stratosphère: les régions situées au-dessus participent à son chauffage, tandis que les régions situées au-dessous participent à son refroidissement. Or lors de la variation de composition, les échanges en provenance d'au-dessus sont plus favorisés que ceux en provenance d'au-dessous (variation du facteur  $K(z')\mathcal{T}(z, z')$ ), ce qui signifie un excès de chauffage. Plus on monte dans la stratosphère, moins les termes de chauffage sont importants, l'effet général de refroidissement domine donc. Ceci va dans le même sens que l'effet observé sur le refroidissement vers l'espace.

### Simulation avec éthane homogène

Pour se rapprocher des conditions observées (profil latitudinal de  $\text{C}_2\text{H}_6$  homogène), nous avons également effectué une simulation où l'éthane reste fixé. L'effet dominant est alors celui lié à la variation de l'acétylène. Les résultats sont très proches de l'étude précédente, mais comme le laissent supposer les variations du taux de refroidissement  $Q$  uniquement dues à  $\text{C}_2\text{H}_2$ , l'amplitude des écarts de température est plus faible. Pour les latitudes supérieures à  $40^\circ$  (hémisphère d'hiver), on retrouve un refroidissement relatif dont le pic (une dizaine de K) est situé vers 0,1 mbar. On retrouve également un chauffage relatif, plus faible (moins de 4 K seulement) et plus bas (vers 10 mbar). Ces écarts de température sont très bien corrélés avec les variations temporelles de la fraction molaire d'acétylène.

## 7.4 Perspectives

Cette étude sur l'impact radiatif des variations de composition pourra être complétée en introduisant dans le calcul du taux de refroidissement l'absorption liée à d'autres composés pouvant avoir un rôle du fait de l'augmentation de leur concentration dans l'hémisphère d'hiver. Les principaux candidats sont HCN et  $\text{C}_4\text{H}_2$ . Cela nécessite le calcul de paramètres



de transfert radiatif pour ces deux composés. Ces calculs délicats n'ont pas pu être menés dans le cadre de ces travaux, mais restent un objectif prioritaire.

L'étape suivante de ce travail consiste à faire l'étude du modèle couplé avec la composition complète et le module de photochimie. Malheureusement, cela n'est pas encore possible. Le schéma numérique utilisé pose en effet des problèmes, et la résolution du module chimique est pour l'instant numériquement instable. L'origine de ces difficultés reste à être identifiée clairement, et ce travail de réglage va nécessiter une étude plus approfondie des étapes de la résolution des équations de continuité.

Enfin, lorsque ces difficultés seront surmontées et que l'étude du couplage photochimie-dynamique pourra être menée, la dernière étape du couplage complet entre ses trois composantes sera abordée. La fonction source des aérosols peut être évaluée à partir de la composition de l'atmosphère — fonction de l'altitude, de la latitude et du temps — et permet de coupler la photochimie avec la microphysique des aérosols. Cette étape nécessite de rendre cohérents les profils de production d'aérosols obtenus d'une part grâce au modèle photochimique, et nécessités d'autre part par le modèle microphysique pour pouvoir satisfaire les contraintes liées aux observations.

# Chapitre 8

## Conclusion

Depuis une vingtaine d'années, l'atmosphère de Titan fait l'objet de très nombreuses observations et études théoriques. Ce système complexe pose beaucoup de questions, en particulier quant aux relations entre ses différentes composantes, microphysique des aérosols, photochimie et dynamique atmosphérique. Le travail que nous avons effectué au cours de cette thèse s'inscrit dans une volonté d'approfondir notre connaissance de ces interactions afin de développer notre compréhension de cette atmosphère. La possibilité qui nous est offerte de pouvoir faire des prédictions avant l'arrivée de la mission Cassini-Huygens (en 2004) représente un défi scientifique et un test important pour les modèles. En ce qui concerne les interactions entre la photochimie et la dynamique atmosphérique, les modèles photochimiques étaient jusqu'à présent limités à la seule dimension verticale, dans des conditions en général équatoriales et sans saisons. Il était donc nécessaire de développer des outils permettant une approche bidimensionnelle (latitude et altitude) et saisonnière.

Pour cette nouvelle approche, une description du flux ultraviolet (moteur de la photochimie) permettant l'étude de la photodissociation à toutes les latitudes en toutes saisons était indispensable. Cela a nécessité une description du flux à trois dimensions. En effet, l'approximation plan-parallèle et l'utilisation d'un angle moyen est impossible pour les hautes latitudes en hiver. Le code Monte-Carlo développé à ces fins a également permis de montrer que dans l'atmosphère de Titan, épaisse et possédant une couche d'aérosols où les diffusions multiples sont nombreuses, l'approche tridimensionnelle s'avérait absolument nécessaire, bien sûr pour les régions situées au-delà des cercles polaires, mais également pour toutes les basses altitudes ( $z < 200$  km).

Deux grands axes ont ensuite été explorés. D'abord, une réévaluation aussi complète que possible des vitesses de réaction, sections efficaces d'absorption et rapports de branchement a été faite. Les incertitudes liées à ces données restent toutefois malheureusement trop nombreuses. Dans le chapitre consacré à ce travail, nous avons présenté les principaux cycles chimiques, étudiés dans le contexte des distributions obtenues avec le modèle photochimique à deux dimensions. Ces cycles recoupent en grande partie ceux présentés dans les modèles de photochimie précédents. Cependant, quelques différences sont notables dans la haute atmosphère, concernant la production de l'acétylène ( $C_2H_2$ ), du méthylacétylène et de l'allène (isomères  $C_3H_4$ ). Dans la basse atmosphère, des précisions ont été apportées quant à la synthèse de l'éthylène ( $C_2H_4$ ), des isomères  $C_3H_4$  et du diacétylène ( $C_4H_2$ ), mettant en particulier en avant les rôles du radical vinyl ( $C_2H_3$ ), du

propène ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) et du 1,3-butadiène ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ). La dissociation de l'azote moléculaire prend en compte la photodissociation, l'impact des électrons magnétosphériques et celui des rayons cosmiques. Toutefois, nous avons montré que seule la production d'atomes d'azote dans la haute atmosphère influence de façon significative le profil de HCN, et donc de tous les nitriles. Enfin, la production des aérosols semble très liée aux réactions entre les polyynes (et cyanopolyynes) et les états excités métastables de  $\text{C}_2\text{H}_2$ , de  $\text{C}_4\text{H}_2$  et de  $\text{HC}_3\text{N}$ .

La raison avancée jusqu'à présent pour expliquer l'enrichissement observé dans la stratosphère pour les hautes latitudes sortant de l'hiver était la suivante: les composés produits à des altitudes élevées (nitriles en particulier), toujours éclairées, se trouveraient protégés de la photodissociation à plus basse altitude. A l'aide d'un modèle photochimique à une dimension adapté pour tenir compte de la nouvelle description du flux ultraviolet, et pouvant donc étudier la composition en fonction de la latitude et de la saison, il a été mis en évidence que cette explication n'était pas satisfaisante. Il est nécessaire d'impliquer le transport des espèces à grande échelle et donc l'interaction entre la photochimie et la dynamique atmosphérique. Explorer celle-ci a constitué le deuxième axe de travail: élaborer un modèle photochimique à deux dimensions tenant compte de la circulation générale. La dynamique atmosphérique a été extraite des résultats du modèle de circulation générale à trois dimensions (Hourdin *et al.*, 1995 [39]): les vents méridiens en fonction du temps ont été reconstitués par une approche analytique et une diffusion horizontale a été prise en compte pour reproduire le mélange par les ondes transitoires horizontales. Les simulations faites avec ce modèle produisent dans la basse stratosphère des profils latitudinaux pour chaque composé très similaires à ceux observés par Voyager, permettant d'avancer pour ceux-ci une explication essentiellement dynamique. Nous avons mené une étude complémentaire dans laquelle un simple rappel vers un profil de référence simule la chimie. Cette étude confirme le rôle du transport sur les variations latitudinales de la composition. Enfin une étude sur la sensibilité des distributions aux paramètres dynamiques met en évidence les zones d'influence de chaque paramètre: la circulation méridienne et la diffusion horizontale dominant dans la stratosphère, tandis que la diffusion verticale conserve son rôle prépondérant depuis la mésosphère (région mal connue) jusque dans la haute atmosphère. Ces différentes études ont permis de démontrer que la dynamique atmosphérique est bien responsable des profils latitudinaux observés, même si la chimie contrôle les niveaux moyens et l'amplitude des variations.

La comparaison des résultats des simulations avec les diverses observations est globalement satisfaisante, dans la haute atmosphère (observations Voyager I/UVS) comme dans la stratosphère (observations Voyager I/IRIS). Quelques difficultés persistent, vraisemblablement liées aux incertitudes sur les données chimiques: les niveaux moyens de  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  et  $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$  sont sous-estimés,  $\text{C}_4\text{H}_2$  et  $\text{HC}_3\text{N}$  semblent mal compris, du fait du rôle que peuvent jouer les états excités métastables ( $\text{C}_2\text{H}_2^*$ ,  $\text{C}_4\text{H}_2^*$ ). Un exemple de l'impact de données plus précises sur des difficultés du modèle est donné par les deux isomères de  $\text{C}_3\text{H}_4$ . Seul le méthylacétylène a été observé dans les spectres Voyager I/IRIS. La chimie ne semblait pas en mesure d'expliquer cette différence d'abondance. La mesure récente de la section efficace d'absorption de ces deux composés à basse température a mis en évidence une différence notable entre eux, et cette différence permet d'expliquer la plus grande abondance de méthylacétylène dans la stratosphère.

Pour l'étape suivante nous avons fait évoluer le modèle de circulation générale élaboré au

L.M.D. de manière à ce qu'il puisse prendre en compte les variations de la composition de l'atmosphère, et leur influence sur les échanges radiatifs. Un module simplifié simulant la photochimie a été implanté afin de permettre l'étude de cette rétroaction radiative. Celle-ci a mis en évidence le rôle des variations de composition ( $C_2H_2$ ,  $C_2H_6$ ) sur le taux de refroidissement, et son influence sur le champ de température.

L'ensemble de ce travail a donc permis d'avancer dans la compréhension du couplage qui existe dans l'atmosphère de Titan entre la photochimie et la circulation générale. Bien sûr, de nombreuses pistes restent ouvertes et beaucoup de questions méritent des approfondissements. En ce qui concerne la chimie, plusieurs points méritent une attention particulière. Tout d'abord, la chimie des états excités métastables de l'acétylène, du diacétylène et du cyanoacétylène, qui reste très incertaine et mal comprise. Elle peut pourtant jouer un rôle dans la stratosphère pour la distribution de  $C_4H_2$ , pour la production des aérosols, et peut-être également pour la distribution de  $HC_3N$ . Ensuite, la chimie des nitriles est à approfondir, de même qu'il faut introduire la chimie des composés oxygénés, qui a été laissée de côté pendant le développement de ces outils. La distribution du monoxyde de carbone sera en particulier un objectif d'étude, car elle est sujette à polémique entre différentes observations. Enfin, il est nécessaire de continuer à améliorer nos connaissances des données chimiques (vitesses de réaction, rapports de branchement, sections efficaces d'absorption) dans les conditions régnant dans l'atmosphère de Titan, afin de réduire les marges importantes d'incertitude. Pour ce qui est du modèle de circulation générale, la prise en compte dans le calcul des taux de refroidissement d'espèces à première vue secondaires (comme  $HCN$  et  $C_4H_2$ ) doit être faite, pour affiner l'analyse des conséquences sur le champ de température de l'enrichissement des hautes latitudes pendant l'hiver. Le point essentiel reste l'introduction du module complet de photochimie. Celle-ci a été faite, mais s'avère encore instable et nécessitera des améliorations et des réglages au niveau du schéma temporel, de façon à pouvoir mener des simulations longues (plusieurs années de Titan) sur des durées raisonnables.

En parallèle à cette étude sur les liens entre photochimie et dynamique atmosphérique, une étude est menée au Service d'Aéronomie par Pascal Rannou sur le même modèle, pour comprendre le couplage entre la microphysique et la circulation générale. Un dernier travail doit être effectué avant la mise en commun de ces efforts. Il s'agira de prendre en compte en entrée de la microphysique la fonction source des aérosols donnée par la photochimie. Les quelques années qui nous séparent de la mission Cassini-Huygens seront donc mises à profit pour finaliser le modèle complet, et pour mener une analyse prédictive permettant de confronter nos connaissances actuelles de la physico-chimie des atmosphères planétaires (de type tellurique) à la dernière de ce type qui nous soit encore largement inconnue dans le système solaire. Cet outil sera par ailleurs une base solide pour l'étude des données nombreuses que fournira cette mission.



# Bibliographie

## 1 Titan, et autres planètes

- [1] Allen M., Pinto J. P., et Yung Y. L. - Titan: aerosol photochemistry and variations related to the sunspot cycle. *Astrophysical J. Lett.*, vol. 242, pp. L125–L128, 1980.
- [2] Atreya S. K. - *Atmospheres and Ionospheres of the Outer Planets and their Satellites*. Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- [3] Bar-Nun A., Kleinfeld I., et Ganor E. - Shape and optical properties of aerosols formed by photolysis of acetylene, ethylene and hydrogen cyanide. *J. Geophys. Res.*, vol. 93, pp. 8383–8387, 1988.
- [4] Bézard B., Coustenis A., et McKay C. P. - Titan's stratospheric temperature asymmetry: A radiative origin? *Icarus*, vol. 113, pp. 267–276, 1995.
- [5] Bézard B., Marten A., et Paubert G. - Detection of acetonitrile on Titan. *Bull. Am. Astron. Soc.*, vol. 25 n° 3, p. 1100, 1993.
- [6] Broadfoot A. L. et others - Extreme ultraviolet observations from Voyager I encounter with Saturn. *Science*, vol. 212 n° 4491, pp. 192–200, 1981.
- [7] Cabane M., Chassefière E., et Israel G. - Formation and growth of photochemical aerosols in Titan's atmosphere. *Icarus*, vol. 96, pp. 176–189, 1992.
- [8] Cabane M., Rannou P., Chassefière E., et Israel G. - Fractal aggregates in Titan's atmosphere. *Planet. & Space Sci.*, vol. 41 n° 4, pp. 257–267, 1993.
- [9] Caldwell J., Cunningham C. C., Anthony D., Peter White H., Groth E. J., Hasan H., Noll K., Smith P. H., Tomasko M. G., et Weaver H. A. - Titan: Evidence for seasonal change - A comparison of Hubble Space Telescope and Voyager images. *Icarus*, vol. 96, pp. 1–9, 1992.
- [10] Caldwell J. J. - Thermal radiation from Titan's atmosphere. In Burns J. A., editor, *Planetary satellites*, pp. 438–450. The University of Arizona Press, Tucson-Arizona, 1977.
- [11] Cogley A. C. et Borucki W. J. - Exponential approximation for daily average solar heating or photolysis. *J. of Atm. Sc.*, vol. 33, pp. 1347–1356, 1976.

- [12] Comas Solá J. - Observations des satellites principaux de Jupiter et de Titan. *Astron. Nachr.*, vol. 179 n° 4290, pp. 289–290, 1908.
- [13] Courtin R., Gautier D., et McKay C. P. - Titan's thermal emission spectrum: Reanalysis of the Voyager infrared measurements. *Icarus*, vol. 114, pp. 144–162, 1995.
- [14] Courtin R., Wagener R., McKay C. P., Caldwell J., Fricke K.-H., Raulin F., et Bruston P. - UV spectroscopy of Titan's atmosphere, planetary organic chemistry and prebiological synthesis. II. Interpretation of new IUE observations in the 220–335 nm range. *Icarus*, vol. 90, pp. 43–56, 1991.
- [15] Coustenis A. et Bézard B. - Titan's atmosphere from Voyager infrared observations.IV. Latitudinal variations of temperature and composition. *Icarus*, vol. 115, pp. 126–140, 1995.
- [16] Coustenis A., Bézard B., et Gautier D. - Titan's atmosphere from Voyager infrared observations.I. The gas composition of Titan's equatorial region. *Icarus*, vol. 80, pp. 54–76, 1989a.
- [17] Coustenis A., Bézard B., et Gautier D. - Titan's atmosphere from Voyager infrared observations.II. The CH<sub>3</sub>D abundance and D/H ration from the 900–1200 cm<sup>-1</sup> spectral region. *Icarus*, vol. 82, pp. 67–80, 1989b.
- [18] Coustenis A., Bézard B., Gautier D., Marten A., et Samuelson R. - Titan's atmosphere from Voyager infrared observations.III. Vertical distributions of hydrocarbons and nitriles near Titan's north pole. *Icarus*, vol. 89, pp. 152–167, 1991.
- [19] Coustenis A., Encrenaz T., Bézard B., Bjoraker G., Graner G., Dang-Nhu M., et Arié E. - Modeling Titan's thermal infrared spectrum for high-resolution space observations. *Icarus*, vol. 102, pp. 240–260, 1993.
- [20] Coustenis A., Lellouch E., Maillard J.-P., et McKay C. P. - Titan's surface: composition and variability from the near-infrared albedo. *Icarus*, vol. 118, pp. 87–104, 1995.
- [21] Coustenis A., Salama A., Lellouch E., Encrenaz T., Bjoraker G., Samuelson R. E., De Graauw T., Freuchtgruber H., et Kessler M. F. - Evidence for water vapor in Titan's atmosphere from ISO/SWS data. *Astron. & Astrophys.*, vol. 336, p. L85, 1998.
- [22] Danielson R. E., Caldwell J. J., et Larach D. R. - An inversion in the atmosphere of Titan. *Icarus*, vol. 20, pp. 437–443, 1973.
- [23] Del Genio A. D. et Zhou W. - Simulations of superrotation on slowly rotation planets: Sensitivity to rotation and initial conditions. *Icarus*, vol. 120, pp. 332–343, 1996.
- [24] Del Genio A. D., Zhou W., et Eichler T. P. - Equatorial superrotation in a slowly rotating GCM: Implications for Titan and Venus. *Icarus*, vol. 101, pp. 1–17, 1993.

- [25] Dobrijevic M. et Parisot J. P. - Effects of chemical kinetics uncertainties on hydrocarbon production in the stratosphere of Neptune. *Planet. & Space Sci.*, vol. 46 n° 5, pp. 491–505, 1998.
- [26] Flasar F. M. - The composition of Titan's atmosphere: a meteorological perspective. *Planet. & Space Sci.*, vol. 46 n° 9/10, pp. 1109–1124, 1998a.
- [27] Flasar F. M. - The dynamic meteorology of Titan. *Planet. & Space Sci.*, vol. 46 n° 9/10, pp. 1125–1147, 1998b.
- [28] Flasar F. M. et Conrath B. J. - Titan's stratospheric temperatures: A case for dynamical inertia? *Icarus*, vol. 85, pp. 346–354, 1990.
- [29] Flasar F. M., Samuelson R. E., et Conrath B. J. - Titan's atmosphere: temperature and dynamics. *Nature*, vol. 292, pp. 693–698, 1981.
- [30] Galand M., Lilensten J., Toubanc D., et Maurice S. - The ionosphere of Titan: Ideal diurnal and nocturnal cases. *Icarus*, vol. 140, pp. 92–105, 1999.
- [31] Gladstone G. R., Allen M., et Yung Y. L. - Hydrocarbon photochemistry in the upper atmosphere of Jupiter. *Icarus*, vol. 119, pp. 1–52, 1996.
- [32] Gurwell M. A. et Muhleman D. O. - CO on Titan: evidence for a well-mixed vertical profile. *Icarus*, vol. 117, pp. 375–382, 1995.
- [33] Hanel R. et others - Infrared observations of the saturnian system from Voyager I. *Science*, vol. 212 n° 4491, pp. 192–200, 1981.
- [34] Hidayat T., Marten A., Bézard B., Gautier D., Owen T., Matthews H. E., et Paubert G. - Millimeter and submillimeter heterodyne observations of Titan: Retrieval of the vertical profile of HCN and the  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  ratio. *Icarus*, vol. 126, pp. 170–182, 1997.
- [35] Hidayat T., Marten A., Bézard B., Gautier D., Owen T., Matthews H. E., et Paubert G. - Millimeter and submillimeter heterodyne observations of Titan: The vertical profile of carbon monoxide in its stratosphere. *Icarus*, vol. 133, pp. 109–133, 1998.
- [36] Hourdin F. - *Etude et simulation numérique de la circulation générale des atmosphères planétaires*. Thèse, Université Paris VII, 1992.
- [37] Hourdin F. et Armengaud A. - Test of a hierarchy of finite-volume schemes for transport of trace species in an atmospheric general circulation model. *Monthly Weather Review*, vol. 127, pp. 822–837, 1999.
- [38] Hourdin F., Le Van P., Talagrand O., Courtin R., Gautier D., et McKay C. P. - Numerical simulation of the circulation of the atmosphere of Titan. In *ESA SP 338, Symposium on Titan, 9-12 september 1991, Toulouse, France*, pp. 101–106, 1992.
- [39] Hourdin F., Talagrand O., Sadourny R., Courtin R., Gautier D., et McKay C. P. - Numerical simulation of the general circulation of the atmosphere of Titan. *Icarus*, vol. 117, pp. 358–374, 1995.



- [40] Hubbard W. B. et others - The occultation of 28 Sgr by Titan. *Astron. Astrophys.*, vol. 269, pp. 541–563, 1993.
- [41] Hunten D. M. - Vertical transport in atmospheres. In McCormac B. M., editor, *Atmospheres of Earth and the Planets*, pp. 59–72. D. Reidel Publishing Co., Dordrecht-Holland, 1975.
- [42] Hunten D. M. - A Titan atmosphere with a surface temperature of 200K. In Hunten D. M. et Morrison D., editors, *The Saturn system*, pp. 127–140, 1978. NASA Conf. pub. 2068.
- [43] Hunten D. M., Tomasko M. G., Flasar F. M., Samuelson R. E., Strobel D. F., et Stevenson D. J. - Titan. In Gehrels T. et Matthews M. S., editors, *Saturn*, pp. 671–759. The University of Arizona Press, Tucson-Arizona, 1984.
- [44] Hutzell W. T., McKay C. P., Toon O. B., et Hourdin F. - Simulations of Titan's brightness by a two-dimensional haze model. *Icarus*, vol. 119, pp. 112–129, 1996.
- [45] Karkoschka E. - Spectrophotometry of the jovian planets and Titan at 300- to 1000-nm wavelength: the methane spectrum. *Icarus*, vol. 111, pp. 174–192, 1994.
- [46] Khare B. N., Sagan C., Arakawa E. T., Suits F., Callcott T. A., et Williams M. W. - Optical constants of organic tholins produced in a simulated titanian atmosphere: from soft X-rays to microwaves frequencies. *Icarus*, vol. 60, pp. 127–137, 1984.
- [47] Kuiper G. P. - Titan: a satellite with an atmosphere. *Astrophys. J.*, vol. 100, pp. 378–383, 1944.
- [48] Kunde V. G., Aikin A. C., Hanel R. A., Jennings D. E., Maguire W. C., et Samuelson R. E. -  $C_4H_2$ ,  $HC_3N$  and  $C_2N_2$  in Titan's atmosphere. *Nature*, vol. 292, pp. 686–688, 1981.
- [49] Lara L. M. - *Estudio fotoquímico de los componentes neutros de la atmósfera de Titán*. Thèse, Université de Grenade, 1993.
- [50] Lara L. M., Lellouch E., López-Moreno J. J., et Rodrigo R. - Vertical distribution of Titan's atmospheric neutral constituents. *J. Geophys. Res.*, vol. 101 n° E10, pp. 23,261–23,283, 1996.
- [51] Lebreton J.-P., editor - *Huygens: science, payload and mission*, 1997. European Space Agency SP-1177.
- [52] Lellouch E., Coustenis A., Gautier D., Raulin F., Dubouloz N., et Frère C. - Titan's atmosphere and hypothesized ocean: A reanalysis of the Voyager 1 radio-occultation and IRIS  $7.7\mu m$  data. *Icarus*, vol. 79, pp. 328–349, 1989.
- [53] Lellouch E., Hunten D. M., Kockarts G., et Coustenis A. - Titan's atmosphere profile. *Icarus*, vol. 83, pp. 308–324, 1990.
- [54] Lellouch E., Romani P. N., et Rosenqvist J. - The vertical distribution and origin of HCN in Neptune's atmosphere. *Icarus*, vol. 108, pp. 112–136, 1994.

- [55] Lindal G. F., Wood G. E., Hotz H. B., Sweetnam D. N., Eshleman V. R., et Tyler G. L. - The atmosphere of Titan: An analysis of the Voyager 1 radio occultation measurements. *Icarus*, vol. 53, pp. 348–363, 1983.
- [56] Lorenz R. D., McKay C. P., et Lunine J. I. - Photochemically driven collapse of Titan's atmosphere. *Science*, vol. 275, pp. 642–644, 1997.
- [57] Lunine J. I., Lorenz R. D., et Hartmann W. K. - Some speculations on Titan's past, present and future. *Planet. & Space Sci.*, vol. 46 n° 9, pp. 1099–1107, 1998.
- [58] Lunine J. I. et Rizk B. - Thermal evolution of Titan's atmosphere. *Icarus*, vol. 80, pp. 370–389, 1989.
- [59] Lutz B. L., Owen T., et Cess R. D. - Laboratory band strengths of methane and their application to the atmospheres of Jupiter, Saturn, Uranus, Neptune and Titan. *Astrophys. J.*, vol. 203, pp. 541–551, 1976.
- [60] Luz D. et Hourdin F. - Transport of chemical species by transient eddies in the stratosphere of Titan. *Bull. Am. Astron. Soc.*, vol. 31 n° 4, p. 1136, 1999.
- [61] Maguire W. C., Hanel R. A., Jennings D. E., Kunde V. G., et Samuelson R. E. -  $C_3H_8$  and  $C_3H_4$  in Titan's atmosphere. *Nature*, vol. 292, pp. 683–686, 1981.
- [62] McGrath M. A., Courtin R., Ed Smith T., Feldman P. D., et Strobel D. F. - The ultraviolet albedo of Titan. *Icarus*, vol. 131, pp. 382–392, 1998.
- [63] McKay C. P., Pollack J. B., et Courtin R. - The thermal structure of Titan's atmosphere. *Icarus*, vol. 80, pp. 23–53, 1989.
- [64] McKay C. P., Pollack J. B., Lunine J. I., et Courtin R. - Coupled atmosphere-ocean models of Titan's past. *Icarus*, vol. 102, pp. 88–98, 1993.
- [65] McKay C. P., Coustenis A., Samuelson R. E., Lemmon M. T., Lorenz R. D., Cabane M., Rannou P., et Drossart P. - Physical properties of the organic aerosols and clouds on Titan. *Planet. & Space Sci.*, 2000. In press.
- [66] Michelangeli D.V., Allen M., Yung Y. L., Shia R.-L., Crisp D., et Eluszkiewicz J. - Enhancement of atmospheric radiation by an aerosol layer. *J. Geophys. Res.*, vol. 97 n° D1, pp. 865–874, 1992.
- [67] Moses J. I., Allen M., et Yung Y. L. - Neptune's visual albedo variations over a solar cycle: A pre-Voyager look at ion-induced nucleation and cloud formation in Neptune's troposphere. *Geophys. Res. Lett.*, vol. 16, pp. 1489–1492, 1989.
- [68] Moses J. I., Allen M., et Yung Y. L. - Hydrocarbons nucleation and aerosol formation in Neptune's atmosphere. *Icarus*, vol. 99, pp. 318–346, 1992.
- [69] Neff J. S., Humm D. C., Bergstrahl J. T., Cochran A. L., Cochran W. D., Barker E. S., et Tull R. G. - Absolute spectrophotometry of Titan, Uranus and Neptune: 3500–10500 Å. *Icarus*, vol. 60, pp. 221–235, 1984.

- [70] Noll K. S., Geballe T. R., Knacke R. F., et Pendleton Y. J. - Titan's 5  $\mu\text{m}$  spectral window: Carbon monoxide and the albedo of the surface. *Icarus*, vol. 124, pp. 625–631, 1996.
- [71] Podolak M. et Danielson R. E. - Axel dust on Saturn and Titan. *Icarus*, vol. 30, pp. 479–492, 1977.
- [72] Pollack J. B. - Greenhouse models of the atmosphere of Titan. *Icarus*, vol. 19, pp. 43–58, 1973.
- [73] Rages K. et Pollack J. B. - Physical properties of aerosols in Titan's atmosphere as deduced from visible observations. In Hunten D. M. et Morrison D., editors, *The Saturn system*, pp. 149–160, 1978. NASA Conf. pub. 2068.
- [74] Rages K. et Pollack J. B. - Vertical distribution of scattering hazes in Titan's upper atmosphere. *Icarus*, vol. 55, pp. 50–62, 1983.
- [75] Rages K., Pollack J. B., et Smith P. H. - Size estimates of Titan's aerosols based on Voyager high-phase-angle images. *J. Geophys. Res.*, vol. 88 n° A11, pp. 8721–8728, 1983.
- [76] Rannou P., Cabane M., Botet R., et Chassefière E. - A new interpretation of scattered light measurements at Titan's limb. *J. Geophys. Res.*, vol. 102 n° E5, pp. 10997–11013, 1997.
- [77] Rannou P., Cabane M., Chassefière E., Botet R., McKay C. P., et Courtin R. - Titan's geometric albedo: role of the fractal structure of the aerosols. *Icarus*, vol. 118, pp. 355–372, 1995.
- [78] Rannou P., Hourdin F., McKay C. P., et Cabane M. - Effects of haze and dynamics coupling in Titan's atmosphere. In *Ann. Geophys.*, vol. 16 - supp. III, p. C1001, 1998. Présentation orale à la XXIIIème Assemblée Générale de l'EGS.
- [79] Rannou P., McKay C. P., Botet R., et Cabane M. - Semi-empirical model of absorption and scattering by isotropic fractal aggregates of spheres. *Planet. & Space Sci.*, vol. 47, pp. 385–396, 1999.
- [80] Romani P. N. et Atreya S. K. - Methane photochemistry and haze production on Neptune. *Icarus*, vol. 74, pp. 424–445, 1988.
- [81] Romani P. N., Bishop J., Bézard B., et Atreya S. K. - Methane photochemistry on Neptune: Ethane and acetylene mixing ratios and haze production. *Icarus*, vol. 106, pp. 442–463, 1993.
- [82] Sagan C. - The greenhouse of Titan. *Icarus*, vol. 18, pp. 649–656, 1973.
- [83] Sagan C. et Reid Thompson W. - Production and condensation of organic gases in the atmosphere of Titan. *Icarus*, vol. 106, pp. 442–463, 1993.
- [84] Samuelson R. E., Hanel R. A., Kunde V. G., et Maguire W. C. - Mean molecular weight and hydrogen abundance of Titan's atmosphere. *Nature*, vol. 292, pp. 688–693, 1981.

- [85] Samuelson R. E., Maguire W. C., Hanel R. A., Kunde V. G., Jennings D. E., Yung Y. L., et Aikin A. C. - CO<sub>2</sub> on Titan. *J. Geophys. Res.*, vol. 88, pp. 8709–8715, 1983.
- [86] Samuelson R. E., Nath N. R., et Borysow A. - Gaseous abundances and methane supersaturation in Titan's troposphere. *Planet. & Space Sci.*, vol. 45, pp. 959–980, 1997a.
- [87] Samuelson R. E., Mayo L. A., Knuckles M. A., et Khanna R. J. - C<sub>4</sub>N<sub>2</sub> ice in Titan's north polar stratosphere. *Planet. & Space Sci.*, vol. 45, pp. 941–948, 1997b.
- [88] Smith F. L. et Smith C. - Numerical evaluation of Chapman's grazing incidence integral  $ch(\chi, \chi)$ . *J. Geophys. Res.*, vol. 77 n° 19, pp. 3592–3597, 1972.
- [89] Smith G. R., Strobel D. F., Broadfoot A. L., Sandel B.R., Shemansky D. E., et Holberg J. B. - Titan's upper atmosphere: Composition and temperature from the EUV solar occultation results. *J. Geophys. Res.*, vol. 87 n° A3, pp. 1351–1359, 1982.
- [90] Sromovsky L. A., Suomi V. E., Pollack J. B., Krauss R. J., Limaye S. S., Owen T., Revercomb H. E., et Sagan C. - Implications of Titan's north-south brightness asymmetry. *Nature*, vol. 292, pp. 698–702, 1981.
- [91] Stevenson D. J. - Interior of Titan. In *ESA SP 338, Symposium on Titan, 9-12 september 1991, Toulouse, France*, 1992.
- [92] Strobel D. F. - The photochemistry of hydrocarbons in the jovian atmosphere. *J. Atmos. Sci.*, vol. 30, pp. 489–498, 1973.
- [93] Strobel D. F. - The photochemistry of hydrocarbons in the atmosphere of Titan. *Icarus*, vol. 21, pp. 466–470, 1974.
- [94] Strobel D. F. - Aeronomy of Saturn and Titan. In Hunten D. M. et Morrison D., editors, *The Saturn system*, pp. 185–193, 1978. NASA Conf. pub. 2068.
- [95] Strobel D. F., Summers M. E., et Zhu X. - Titan's upper atmosphere: Structure and ultraviolet emissions. *Icarus*, vol. 100, pp. 512–526, 1992.
- [96] Tanguy L., Bézard B., Marten A., Gautier D., Gérard E., Paubert G., et Lecacheux A. - Stratospheric profil of HCN on Titan from millimeter observations. *Icarus*, vol. 85, pp. 43–57, 1990.
- [97] Tokano T., Neubauer F. M., Laube M., et McKay C. P. - Seasonal variation of Titan's atmospheric structure simulated by a general circulation model. *Planet. & Space Sci.*, vol. 47, pp. 493–520, 1999.
- [98] Tomasko M. G. et Smith P. H. - Photometry and polarimetry of Titan: Pioneer 11 observations and their implications for aerosols properties. *Icarus*, vol. 51, pp. 65–95, 1982.
- [99] Tomasko M. G., Lemmon L. R. M. abd Doose, Smith P. H., Eibl A., et West R. A. - Models of the penetration of sunlight into the atmosphere of Titan. In *Huygens: science, payload and mission*, pp. 345–358, 1997. European Space Agency SP-1177.

- [100] Toon O. B., McKay C. P., Griffith C. A., et Turco R. P. - A physical model of Titan's aerosols. *Icarus*, vol. 95, pp. 24–53, 1992.
- [101] Toon O. B., Turco R. P., et Pollack J. B. - A physical model of Titan's cloud. *Icarus*, vol. 43, pp. 260–282, 1980.
- [102] Toubanc D. - *Etude de la physico-chimie de l'atmosphère de Titan*. Thèse, Université Bordeaux I, 1992.
- [103] Toubanc D. - Henyey-Greenstein and Mie phase functions in Monte-Carlo radiative transfert computations. *Applied Optics*, vol. 35 n° 18, pp. 3270–3274, 1996.
- [104] Toubanc D., Parisot J. P., Brillet J., Gautier D., Raulin F., et McKay C. P. - Photochemical modeling of Titan's atmosphere. *Icarus*, vol. 113, pp. 2–26, 1995.
- [105] Tyler G. L. et others - Radio science investigations of the Saturn system with Voyager I: Preliminary results. *Science*, vol. 212 n° 4491, pp. 201–206, 1981.
- [106] Van Leer B. - Towards the ultimate conservative difference scheme: IV. A new approach to numerical convection. *J. Comput. Phys.*, vol. 23, pp. 276–299, 1977.
- [107] Vervack R. J. Jr. - *Titan's upper atmospheric structure derived from Voyager ultraviolet spectrometer observations*. Thèse, Université d'Arizona, 1997.
- [108] Vervack R. J. Jr., Sandel B. R., et Strobel D. F. - First results from a reanalysis of the Voyager I ultraviolet spectrometer solar occultations by Titan. *soumis à Icarus*, 1999.
- [109] West R. A., Lane A. L., Hart H., Simmons K. E., Hord C. W., Coffeen D. L., Esposito L. W., Sato M., et Pomphrey R. B. - Voyager 2 photopolarimeter observations of Titan. *J. Geophys. Res.*, vol. 88, pp. 8699–8708, 1983.
- [110] West R. A. et Smith P. H. - Evidence for aggregate particles in the atmosphere of Titan and Jupiter. *Icarus*, vol. 90, pp. 330–333, 1991.
- [111] Wilson E. H. et Atreya S. K. - Sensitivity studies of methane photolysis and its impact on hydrocarbon chemistry in the atmosphere of Titan. *Bull. Am. Astron. Soc.*, vol. 31 n° 4, p. 1142, 1999.
- [112] Yelle R. V. - Non-LTE models of Titan's upper atmosphere. *Astrophys. J.*, vol. 383, pp. 380–400, 1991.
- [113] Yung Y. L. - An update of nitrile photochemistry on Titan. *Icarus*, vol. 72, pp. 468–472, 1987.
- [114] Yung Y. L., Allen M., et P. Pinto J. - Photochemistry of the atmosphere of Titan: Comparison between model and observations. *Astrophys. J. Supp.*, vol. 55, pp. 465–506, 1984.

## 2 Photochimie

- [115] Aleksandrov E. N., Vedenev V. I., Kozlov S. N., Obvivalneva A. A., et Pryakhin G. A. - Rate constants and mechanism of the reactions of N(<sup>4</sup>S) atoms with methane and ethane. *Bull. Acad. Sci. URSS, Div. Chem. Sci.*, vol. 39, p. 625, 1990.
- [116] Arthur N. L. - Methyl radical absorption cross section at 216.4 nm and rate constant for methyl radical recombination. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, vol. 82, pp. 331–336, 1986.
- [117] Atakan B. et Wolfrum J. - Kinetic studies of the reactions of CN radicals with alkanes in the temperature range between 294 and 1260 K. *Chem. Phys. Lett.*, vol. 186 n° 6, pp. 547–552, 1992.
- [118] Back R. A. et Griffiths D. W. L. - Flash photolysis of ethylene. *J. Chem. Phys.*, vol. 46 n° 12, pp. 4839–4843, 1967.
- [119] Baulch D. L., Cobbs C. J., Cox R. A., Esser C., Frank P., Just Th., Kerr J. A., Pilling M. J., Troe J., Walker R. W., et Warnatz J. - Evaluated kinetic data for combustion modeling. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 21 n° 3, pp. 411–734, 1992.
- [120] Baulch D. L., Cobbs C. J., Cox R. A., Esser C., Frank P., Just Th., Kerr J. A., Pilling M. J., Troe J., Walker R. W., et Warnatz J. - Evaluated kinetic data for combustion modeling. Supplement I. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 23 n° 6, p. 847, 1994.
- [121] Bénilan Y., Bruston P., Raulin F., Cossart-Magos C., et Guillemin J.-C. - Mid-UV spectroscopy of propynenitrile at low temperature: consequences on expected results from observations of Titan's atmosphere. *J. Geophys. Res.*, vol. 99 n° E8, pp. 17069–17074, 1994.
- [122] Bénilan Y., Jolly A., Raulin F., et LISA Team - Comparative UV and IR spectroscopic studies of allene and methylacetylene: implications for observations and modeling of Titan's atmosphere. *Bull. Am. Astron. Soc.*, vol. 31 n° 4, p. 1169, 1999.
- [123] Böhland T., Temps F., et Wagner H. Gg. - The contributions of intersystem crossing and reaction in the removal of CH<sub>2</sub>( $\tilde{a}^1A_1$ ) by hydrocarbons studied with the LMR. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, vol. 89, pp. 1013–1018, 1985a.
- [124] Böhland T., Temps F., et Wagner H. Gg. - Kinetics of the reactions between CH<sub>2</sub>( $X^3B_1$ ) radicals and saturated hydrocarbons in the temperature range 296–707 K. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, vol. 89, p. 1110, 1985b.
- [125] Böhland T., Temps F., et Wagner H. Gg. - Kinetics of the reactions between CH<sub>2</sub>( $X^3B_1$ ) radicals and saturated hydrocarbons in the temperature range 296–707 K. In *21<sup>st</sup> Int. Symp. on Combustion*, p. 841, 1988.
- [126] Braun W., McNesby J. R., et Bass A. N. - Flash photolysis of methane in the vacuum ultraviolet. II. Absolute rate constants for reactions of CH with methane, hydrogen and nitrogen. *J. Chem. Phys.*, vol. 46, p. 2071, 1967.

- [127] Brown R. L. - Measurement of the rate of the reaction  $N + H + M = NH + M$ . *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 5, p. 663, 1973.
- [128] Brownsword R. A., Canosa A., Rowe B. R., Sims I. R., Smith I. W. M., Stewart D. W. A., Symonds A. C., et Travers D. - Kinetics over a wide range of temperature (13-744 K): rate constants for the reaction of  $CH(v=0)$  with  $H_2$  and  $D_2$  and for the removal of  $CH(v=1)$  by  $H_2$  and  $D_2$ . *J. Chem. Phys.*, vol. 106, pp. 7662-7677, 1997.
- [129] Brownsword R. A., Gatenby S. D., Herbert L. B., Smith I. W. M., Stewart D. W. A., et Symonds A. C. - Kinetics of reactions between neutral free radicals. Rate constants for the reaction of CH radicals with N atoms between 216 and 584 K. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 92, pp. 723-727, 1996.
- [130] Butler J. E., Fleming J. W., Goss L. P., et Lin M. C. - Kinetics of CH radical reactions with selected molecules at room temperature. *Chem. Phys.*, vol. 56, p. 355, 1981.
- [131] Calvert J. G. et Pitts J. N. - *Photochemistry*. Wiley, New-York, 1966.
- [132] Campbell I. M. et Thrush B. A. - The recombination of nitrogen atoms and the nitrogen afterglow. *Proc. R. Soc. London*, vol. 296, pp. 201-221, 1967.
- [133] Canosa A., Sims I. R., Travers D., Smith I. W. M., et Rowe B. - Reactions of the methylidene radical with  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ , and but-1-ene studied between 23 and 295 K with a CRESU apparatus. *Astron. & Astrophys.*, vol. 323, pp. 644-651, 1997.
- [134] Clarke D. W. et Ferris J. P. - Photodissociation of cyanoacetylene: Application to the atmospheric chemistry of Titan. *Icarus*, vol. 115, pp. 119-125, 1995.
- [135] Collin G. J., Deslauriers H., et Deschênes J. - Photolyse du propène et du méthyl-2-butène-2 vers 174 et à 163 nm. *Can. J. Chem.*, vol. 57, pp. 870-875, 1979.
- [136] Connors R. E., Roebber J. L., et Weiss K. - Vacuum ultraviolet spectroscopy of cyanogen and cyanoacetylenes. *J. Chem. Phys.*, vol. 60 n° 12, pp. 5011-5024, 1974.
- [137] Cooper G., Burton G. R., et Brion C. E. - Absolute UV and soft X-ray photoabsorption of acetylene by high resolution dipole (e,e) spectroscopy. *J. Electron Spectrosc. & Rel. Phen.*, vol. 73, pp. 139-148, 1995a.
- [138] Cooper G., Olney T. N., et Brion C. E. - Absolute UV and soft X-ray photoabsorption of ethylene by high resolution dipole (e,e) spectroscopy. *Chem. Phys.*, vol. 194, pp. 175-184, 1995b.
- [139] Doepker R. D. - Vacuum-ultraviolet photolysis of the  $C_4H_6$  isomers. I. 1,3-Butadiene. *J. Phys. Chem.*, vol. 72 n° 12, pp. 4037-4042, 1968.
- [140] Du H., Hessler J. P., et Ogren P. J. - Recombination of methyl radicals. I. New data between 1175 and 1750 K in the falloff region. *J. Phys. Chem.*, vol. 100, pp. 974-983, 1996.

- [141] Duràn R. P., Amorebieta V. T., et Colussi A. J. - Is the homogeneous thermal dimerization of acetylene a free-radical chain reaction? Kinetic and thermochemical analysis. *J. Phys. Chem.*, vol. 92, pp. 636–640, 1988.
- [142] Fahr A., Laufer A., Klein R., et Braun W. - Reaction rate determinations of vinyl radical reactions with vinyl, methyl, and hydrogen atoms. *J. Phys. Chem.*, vol. 95 n° 8, pp. 3218–3224, 1991.
- [143] Fahr A. et Nayak A. K. - Temperature dependent ultraviolet absorption cross sections of 1,3-butadiene and butadiyne. *Chem. Phys.*, vol. 189, pp. 725–731, 1994.
- [144] Fahr A. et Nayak A. K. - Temperature dependent ultraviolet absorption cross sections of propylene, methylacetylene and vinylacetylene. *Chem. Phys.*, vol. 203, pp. 351–358, 1996.
- [145] Fahr A. et Stein S. E. - Reactions of vinyl and phenyl radicals with ethyne, ethene, and benzene. In *22<sup>nd</sup> Int. Symp. on Combustion*, p. 1023, 1989.
- [146] Fennelly J. A. et Torr D. G. - Photoionization and photoabsorption cross sections of O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and N for aeronomic calculations. *At. Data Nucl. Data Tables*, vol. 51, pp. 321–363, 1992.
- [147] Forst W. - Microcanonical variational theory of radical recombination by inversion of interpolated partition function, with examples: CH<sub>3</sub> + H, CH<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub>. *J. Phys. Chem.*, vol. 95, pp. 3612–3620, 1991.
- [148] Frost R. K., Arrington C. A., Ramos C., et Zwier T. S. - Ultraviolet photochemistry of diacetylene: The metastable C<sub>4</sub>H<sub>2</sub><sup>\*</sup> reaction with ethene, propene and propyne. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, pp. 4451–4461, 1996.
- [149] Frost R. K., Zavarin G., et Zwier T. S. - Ultraviolet photochemistry of diacetylene: The metastable C<sub>4</sub>H<sub>2</sub><sup>\*</sup> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> reaction in helium and nitrogen. *J. Phys. Chem.*, vol. 99, pp. 9408–9415, 1995.
- [150] Fuke K. et Schnepf O. - Absorption and magnetic dichroism spectra of allene. *Chem. Phys.*, vol. 38, pp. 211–216, 1979.
- [151] Fulle D. et Hippler H. - The temperature and pressure dependence of the reactions CH + H<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub> = CH<sub>2</sub> + H. *J. Chem. Phys.*, vol. 106, pp. 8691–8698, 1997.
- [152] Gierczak T., Gawłowski J., et Niedzielski J. - Reactions of excited C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> radicals: implications for the photolysis of propylene at 8.4 eV. *J. Photochem. & Photobiol. A.*, vol. 43, pp. 1–9, 1988.
- [153] Glicker S. et Okabe H. - Photochemistry of diacetylene. *J. Phys. Chem.*, vol. 91, pp. 437–440, 1987.
- [154] Haider N. et Husain D. - Kinetic investigation of the reactions of ground-state atomic carbon, C[2p2(3PJ)], with acetylenes by time-resolved atomic resonance absorption spectroscopy in the vacuum ultraviolet. *Z. Chem. Phys. (Munich)*, vol. 176, pp. 133–150, 1992.



- [155] Haider N. et Husain D. - Absolute rate data for the reactions of ground-state atomic carbon, C[2p2(3PJ)], with alkenes investigated by time-resolved atomic resonance absorption spectroscopy in the vacuum ultraviolet. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 89, pp. 7–14, 1993.
- [156] Haink H.-J. et Jungen M. - Excited states of the polyacetylenes. Analysis of the near ultraviolet spectra of diacetylene and triacetylene. *Chem. Phys. Lett.*, vol. 61 n° 2, pp. 319–322, 1979.
- [157] Halberstadt M. L. et Crump J. - Insertion of methylene into the carbon-hydrogen bonds of the C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> alkanes. *J. Photochem.*, vol. 1, p. 295, 1973.
- [158] Hanning-Lee M. A. et Pilling M. J. - Kinetics of the reaction between H atoms and allyl radicals. *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 24, pp. 271–278, 1992.
- [159] Harding L. B., Guadagnini R., et Schatz G. C. - Theoretical studies of the reactions H + CH = C + H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> + C = CH<sub>2</sub> using an ab initio global ground-state potential surface for CH<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem.*, vol. 97, pp. 5472–5481, 1993.
- [160] Hess W. P., Durant J. L. Jr., et Tully F. P. - Kinetic study of the reactions of CN with ethane and propane. *J. Phys. Chem.*, vol. 93, p. 6402, 1989.
- [161] Hidaka Y., Nakamura T., Tanaka H., Jinno A., et Kawano H. - Shock tube and modeling study of propene pyrolysis. *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 24, pp. 761–780, 1992.
- [162] Homann K. H. et Schweinfurth H. - Kinetics and mechanism of hydrocarbon formation in the system C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O/H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, vol. 85, pp. 569–577, 1981.
- [163] Homann K. H. et Wellmann Ch. - Kinetics and mechanism of hydrocarbon formation in the system C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O/H at temperatures up to 1300 K. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, vol. 87, p. 609, 1983.
- [164] Hoobler R. J. et Leone S. R. - Rate coefficients for reactions of ethynyl radical (C<sub>2</sub>H) with HCN and CH<sub>3</sub>CN: Implications for the formation of complex nitriles on Titan. *J. Geophys. Res.*, vol. 102 n° E12, pp. 28717–28723, 1997.
- [165] Hoobler R. J., Opansky B. J., et Leone S. R. - Low-temperature rate coefficients for reactions of ethynyl radical (C<sub>2</sub>H) with propane, isobutane, n-butane and neopentane. *J. Phys. Chem.*, vol. 101, pp. 1338–1342, 1997.
- [166] Hudson R. D. - Critical review of ultraviolet photoabsorption cross sections for molecules of astrophysical and aeronomic interest. *Rev. Geophys. & Spa. Phys.*, vol. 9 n° 2, pp. 305–406, 1971.
- [167] Husain D. et Ioannou A. X. - Reactions of atomic carbon, C[2p2(3PJ)], with dienes and diynes investigated by time-resolved atomic resonance absorption spectroscopy in the vacuum ultraviolet. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 93, pp. 3625–3629, 1997.

- [168] Husain D. et Kirsch L. J. - Reactions of atomic carbon by kinetic absorption spectroscopy in the vacuum ultraviolet. *Trans. Faraday Soc.*, vol. 67, p. 2025, 1971.
- [169] Husain D. et Young A. N. - Kinetic investigation of ground-state carbon atoms. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, vol. 71, p. 525, 1975.
- [170] Ivin K. J. et Steacie E. W. R. - The disproportionation and combination of ethyl radicals: the photolysis of mercury diethyl. *Proc. R. Soc. London A*, vol. 208, p. 25, 1951.
- [171] Jackson W. M., Anex D. S., Continetti R. E., Balko B. A., et Lee Y. T. - Molecular beam studies of the photolysis of allene and the secondary photodissociation of the  $C_3H_x$  fragments. *J. Chem. Phys.*, vol. 95 n° 10, pp. 7327–7336, 1991.
- [172] Kerr J. A. et Parsonage M. J. - *Evaluated kinetic data on gas phase addition reactions. Reactions of atoms and radicals with alkenes, alkynes and aromatic compounds*. Butterworths, London, 1972.
- [173] Kinsman A. C. et Roscoe J. M. - A kinetic analysis of the photolysis of mixtures of acetone and propylene. *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 26, pp. 191–200, 1994.
- [174] Kirk B. S. et Ziegler W. T. - A phase-equilibrium apparatus for gas-liquid systems and the gas phase of gas-solid systems: Application to methane-hydrogen from 66.88 to 116.53 K and up to 125 atmospheres. In Timmerhaus K. D., editor, *Advances in Cryogenic Engineering*, vol. 10-2, pp. 160–170. Plenum, New York, 1965.
- [175] Kley D., Washida N., et Groth W. - Mechanism of  $CN^*$  production in flames of active nitrogen with cyanogen. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, vol. 78, p. 205, 1974.
- [176] Knyazev V. D., Bencsura A., Stoliarov S. I., et Slagle I. R. - Kinetics of the  $C_2H_3 + H_2 = H + C_2H_4$  and  $CH_3 + H_2 = H + CH_4$  reactions. *J. Phys. Chem.*, vol. 100, p. 11346, 1996.
- [177] Kraus H., Oehlers C., Temps F., Wagner H. Gg., et Wolf M. - Rate constants for the reactions of  $CH_2(X^3B_1)$  with selected alkenes at temperatures between 296 and 728 K. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, vol. 97, pp. 545–553, 1993.
- [178] Laufer A. H., Gardner E. P., Kwok T. L., et Yung Y. L. - Computations and estimates of rate coefficients for hydrocarbon reactions of interest to the atmospheres of the outer solar system. *Icarus*, vol. 56, pp. 560–567, 1983.
- [179] Lee L. C. -  $CN(A^2\Pi_i \rightarrow X^2\Sigma^+)$  and  $CN(B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+)$  yields from HCN photodissociation. *J. Chem. Phys.*, vol. 72 n° 12, pp. 6414–6421, 1980.
- [180] Liao Q. et Herbst E. - Capture calculations for the rates of important neutral-neutral reactions in dense interstellar clouds:  $C + C_2H_2$  and  $CN + C_2H_2$ . *Astrophys. J.*, vol. 444, pp. 694–701, 1995.
- [181] Lias S. G., Collin G. J., Rebert R. E., et Ausloos P. - Photolysis of ethane at 11.6–11.8 eV. *J. Chem. Phys.*, vol. 52 n° 4, pp. 1841–1851, 1970.

- [182] Lisy J. M. et Klemperer W. - Electric deflection studies of metastable acetylene. *J. Chem. Phys.*, vol. 72 n° 7, pp. 3880–3883, 1980.
- [183] Lungard R. et Heicklen J. - Pyrolysis of vinylacetylene between 300 and 450 °C. *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 16, p. 125, 1984.
- [184] Marston G., Nesbitt F. L., et Stief L. J. - Branching ratios in the  $N + CH_3$  reaction: formation of the methylene amidogen ( $H_2CN$ ) radical. *J. Chem. Phys.*, vol. 91 n° 6, pp. 3483–3491, 1989.
- [185] Martinotti F. F., Welch M. J., et Wolf A. P. - The reactivity of thermal carbon atoms in the gas phase. *Chem. Commun.*, 1968.
- [186] Meaburn G. M. et Gordon S. - Pulse radiolysis of ammonia gas. rate of disappearance of the  $NH\ ^3\Sigma$  radical. *J. Phys. Chem.*, vol. 72, p. 1592, 1968.
- [187] Monks P. S., Nesbitt F. L., Payne W. A., Scanlon M., Stief L. J., et Shallcross D. E. - Absolute rate constant and product branching ratios for the reaction between H and  $C_2H_3$  at  $T = 213$  and  $298$  K. *J. Phys. Chem.*, vol. 99, pp. 17151–17159, 1995.
- [188] Monks P. S., Romani P. N., Nesbitt F. L., Scanlon M., et Stief L. J. - The kinetics of the formation of nitrile compounds in the atmosphere of Titan and Neptune. *J. Geophys. Res.*, vol. 98 n° E9, pp. 17115–17122, 1993.
- [189] Mordaunt D. H., Lambert I. R., Morley G. P., Ashfold M. N. R., Dixon R. N., et Western C. M. - Primary product channels in the photodissociation of methane at 121.6 nm. *J. Chem. Phys.*, vol. 98 n° 3, pp. 2054–2065, 1993.
- [190] Mount G. H. et Moos H. W. - Photoabsorption cross sections of methane and ethane, 1380–1600 Å, at  $T = 295$  K and  $T = 200$  K. *Astrophys. J.*, vol. 214, pp. L47–L49, 1977.
- [191] Mount G. H., Warden E. S., et Moos H. W. - Photoabsorption cross sections of methane from 1400 to 1850 Å. *Astrophys. J.*, vol. 214, pp. L47–L49, 1977.
- [192] Natayama T. et Watanabe K. - Absorption and photoionization coefficients of acetylene, propyne and 1-butyne. *J. Chem. Phys.*, vol. 40 n° 2, pp. 558–561, 1964.
- [193] Nava D. F., Mitchell M. B., et Stief L. J. - The reaction  $H + C_4H_2$ : absolute rate constant measurement and implication for atmospheric modeling of Titan. *J. Geophys. Res.*, vol. 91 n° A4, pp. 4585–4589, 1986.
- [194] Nesbitt F. L., Marston G., et Stief L. J. - Kinetic studies of the reactions of  $H_2CN$  and  $D_2CN$  radicals with N and H. *J. Phys. Chem.*, vol. 94, pp. 4946–4951, 1990.
- [195] Niedzielski J., Makulski W., et Gawłowski J. - Gas phase photolysis of propylene at 8.4 and 10.0 eV. *J. Photochem.*, vol. 19, pp. 123–131, 1982.
- [196] Nuth J. A. et Glicker S. - The vacuum ultraviolet spectra of HCN,  $C_2N_2$ , and  $CH_3CN$ . *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, vol. 28 n° 3, pp. 223–231, 1982.
- [197] Okabe H. - *Photochemistry of small molecules*. Wiley, New-York, 1978.

- [198] Okabe H. - Photochemistry of acetylene at 1470 Å. *J. Chem. Phys.*, vol. 75 n° 6, pp. 2772–2778, 1981.
- [199] Okabe H. - Photochemistry of acetylene. *Can. J. Chem.*, vol. 61, pp. 850–855, 1983.
- [200] Okabe H. et Becker D. A. - Vacuum ultraviolet photochemistry. VII. Photolysis of n-butane. *J. Chem. Phys.*, vol. 39 n° 10, pp. 2549–2555, 1963.
- [201] Opansky B. J. et Leone S. R. - Low-temperature rate coefficients of C<sub>2</sub>H with CH<sub>4</sub> and CD<sub>4</sub> from 154 to 359 K. *J. Phys. Chem.*, vol. 100 n° 12, pp. 4888–4892, 1996a.
- [202] Opansky B. J. et Leone S. R. - Rate coefficients of C<sub>2</sub>H with C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and H<sub>2</sub> from 150 to 359 K. *J. Phys. Chem.*, vol. 100 n° 51, pp. 19904–19910, 1996b.
- [203] Parkes D. A., Paul D. M., Quinn C. P., et Robson R. C. - The ultraviolet absorption by alkylperoxy radicals and their mutual reactions. *Chem. Phys. Lett.*, vol. 23 n° 3, pp. 425–429, 1973.
- [204] Pitts W. M., Pasternack L., et McDonald J. R. - Temperature dependence of the C<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) reaction with H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> and a<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> equilibrated states) with O<sub>2</sub>. *Chem. Phys.*, vol. 68, pp. 417–422, 1982.
- [205] Pratt G. L. et Wood S. W. - Kinetics of the reaction of methyl radicals with oxygen. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, vol. 80, pp. 3419–3427, 1984.
- [206] Rabalais J. W., McDonald J. M., Scherr V., et McGlynn S. P. - Electronic spectroscopy of isoelectronic molecules. *Chem. Rev.*, vol. 71 n° 1, pp. 94–95, 1971.
- [207] Reid R. C., Prausnitz J. M., et Poling B. E. - *The properties of gases and liquids (4th edition)*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1987.
- [208] Samson J. A. R., Haddad G. N., Masuoka T., Pareek P. N., et Kilcoyne D. A. L. - Ionization yields, total absorption and dissociative photoionization cross sections of CH<sub>4</sub> from 110 to 950 Å. *J. Chem. Phys.*, vol. 90, pp. 6925–6932, 1989.
- [209] Samson J. A. R., Marmo F. F., et Watanabe K. - Absorption and photoionization coefficients of propylene and butene-1 in the vacuum ultraviolet. *J. Chem. Phys.*, vol. 36 n° 3, pp. 783–786, 1962.
- [210] Scherzer K., Claus P., et Karwath M. - Untersuchungen zur kinetik und zum mechanismus der addition von methylradicalen an vinylacetylen. *Z. Chem. Phys. (Leipzig)*, vol. 266, p. 321, 1985.
- [211] Schlessinger G. G. - Vapor pressures, critical temperatures and critical pressures of organic compounds. In *Handbook of Chemistry and Physics*. Chemical Rubber Co., Cleveland, 1970.
- [212] Schwanebeck W. et Warnatz J. - Reaktionen des butadiins. I. Die reaktion mit wasserstoffatomen. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, vol. 79 n° 6, pp. 530–535, 1975.
- [213] Seki K., Nakashima N., Nishi N., et Kinoshita M. - Photochemistry of acetylene at 193 nm: two pathways for diacetylene formation. *J. Chem. Phys.*, vol. 85 n° 1, pp. 274–279, 1986.

- [214] Seki K. et Okabe H. - Photodissociation of methylacetylene at 193 nm. *J. Phys. Chem.*, vol. 96, pp. 3345–3349, 1992.
- [215] Sillesen A., Ratajczak E., et Pagsberg P. - Kinetics of the reactions  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow 2 \text{CH}_3$  and  $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{products}$  studied by pulse radiolysis combined with infrared diode laser spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, vol. 201, pp. 171–177, 1993.
- [216] Sims I. R., Queffelec J.-L., Travers D., Rowe B., Herbert L. B., Karthäuser J., et Smith I. W. M. - Rate constants for the reactions of CN with hydrocarbons at low and ultra-low temperatures. *Chem. Phys. Lett.*, vol. 211, pp. 461–468, 1993.
- [217] Slack M. W. - Kinetics and thermodynamics of the CN molecule. III. Shock tube measurement of CN dissociation rates. *J. Chem. Phys.*, vol. 64, p. 228, 1976.
- [218] Smith N. S. - *Sensibilité des modèles théoriques de l'atmosphère de Titan aux incertitudes sur la photochimie des hydrocarbures simples*. Thèse, Université Paris XII Val de Marne, 1999.
- [219] Smith N. S., Bénilan Y., et Bruston P. - The temperature dependent absorption cross sections of  $\text{C}_4\text{H}_2$  at mid-ultraviolet wavelengths. *Planet. & Space Sci.*, vol. 46 n° 9-10, pp. 1215–1220, 1998.
- [220] Smith N. S. et Raulin F. - Modeling of methane photolysis in the reducing atmospheres of the outer solar system. *J. Geophys. Res.*, vol. 104 n° E1, pp. 1873–1876, 1999.
- [221] Smith P. L., Yoshino K., et Parkinson W. H. - High-resolution, VUV (147–201 nm) photoabsorption cross sections for  $\text{C}_2\text{H}_2$  at 195 and 195 K. *J. Geophys. Res.*, vol. 96 n° E2, pp. 17529–17533, 1991.
- [222] Stewart P. H., Larson C. W., et Golden D. M. - Pressure and temperature dependence of reactions proceeding via a bound complex. II. Application to  $2 \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$ . *Combust. Flame*, vol. 75, p. 25, 1989.
- [223] Sun Q., Yang D. L., Wang N. S., Bowman J. M., et Lin M. C. - Experimental and reduced dimensionality quantum rate coefficients for  $\text{H}_2 (\text{D}_2) + \text{CN} = \text{H(D)CN} + \text{H(D)}$ . *J. Chem. Phys.*, vol. 93, p. 4730, 1990.
- [224] Teng L. et Jones W. E. - Kinetics of the reactions of hydrogen atoms with ethylene and vinyl fluoride. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, vol. 68, pp. 1267–1277, 1972.
- [225] Tsang W. - Chemical kinetic data base for combustion chemistry. III. Propane. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 17 n° 2, pp. 887–951, 1988.
- [226] Tsang W. - Chemical kinetic data base for combustion chemistry. V. Propene. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 20, pp. 221–274, 1991.
- [227] Tsang W. et Hampson R. F. - Chemical kinetic data base for combustion chemistry. I. Methane and related compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 15 n° 3, pp. 1087–1279, 1986.

- [228] Wagner H. Gg. et Zellner R. - Reaktionen von wasserstoffatomen mit ungesättigten C<sub>3</sub>-kohlenwasserstoffen. II. Die reaktion von H atomen mit methylacetylen. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, vol. 76 n° 6, pp. 518–525, 1972a.
- [229] Wagner H. Gg. et Zellner R. - Reaktionen von wasserstoffatomen mit ungesättigten C<sub>3</sub>-kohlenwasserstoffen. III. Die reaktion von H atomen mit allen. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, vol. 76 n° 7, pp. 667–672, 1972b.
- [230] Wendt H. R., Hippler H., et Hunziker H. E. - Triplet acetylene: near infrared electronic absorption spectrum of the *cis* isomer, and formation from methylene. *J. Chem. Phys.*, vol. 70 n° 9, pp. 4044–4048, 1979.
- [231] Westmoreland P. R., Dean A. M., Howard J. B., et Longwell J. P. - Forming benzene in flames by chemically activated isomerization. *J. Phys. Chem.*, vol. 93, p. 8171, 1989.
- [232] Whyte A. R. et Phillips L. F. - Rate of reaction of N with CN(*v*=0,1). *Chem. Phys. Lett.*, vol. 98 n° 6, pp. 590–593, 1983.
- [233] Yang D. L., Yu T., Lin M. C., et Melius C. F. - CN radical reactions with hydrogen cyanide and cyanogen: comparison of theory and experiment. *J. Chem. Phys.*, vol. 97, pp. 222–226, 1992a.
- [234] Yang D. L., Yu T., Wang N. S., et Lin M. C. - CN radical reactions with selected olefins in the temperature range 174–740 K. *Chem. Phys.*, vol. 160, pp. 317–325, 1992b.
- [235] Yang D. L., Yu T., Lin M. C., et Melius C. F. - The reaction of CN with CH<sub>4</sub> and CD<sub>4</sub>: an experimental and theoretical study. *Chem. Phys.*, vol. 177, pp. 271–280, 1993.
- [236] Zabarnick S. et Lin M. C. - Kinetics of CN(*X*<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>) radical reactions with HCN, BrCN and CH<sub>3</sub>CN. *Chem. Phys.*, vol. 134, pp. 185–191, 1989.
- [237] Zelikoff M. et Watanabe K. - Absorption coefficients of ethylene in the vacuum ultraviolet. *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 43 n° 9, pp. 756–759, 1953.
- [238] Ziegler W. T. - The vapor pressures of some hydrocarbons in the liquid and solid state at low temperatures. Technical Report 4, National Bureau of Standards, 1959.
- [239] Zwier T. S. et Allen M. - Metastable diacetylene reactions as routes to large hydrocarbons in Titan's atmosphere. *Icarus*, vol. 123, pp. 578–583, 1996.



# Annexe

## Publications

• **Actinic fluxes in Titan's atmosphere, from one to three dimensions: Application to high-latitude composition.** Sébastien Lebonnois et Dominique Toubanc, *Journal of Geophysical Research*, vol. 104, n° E9, pp. 22025–22034, septembre 1999.

• **Seasonal variations of Titan's atmospheric composition.** Sébastien Lebonnois, Dominique Toubanc, Frédéric Hourdin et Pascal Rannou, *soumis à Icarus*, mars 2000.





Title:

## **General circulation and photochemistry in Titan's atmosphere**

Abstract:

For twenty years, the atmosphere of Titan has been intensively observed and studied. A lot of questions about this complex system still need to be addressed, especially about the interactions between microphysics of the haze, photochemistry and atmospheric dynamics. To better understand the atmosphere of Titan before the arrival of the Cassini-Huygens mission, we developed a two-dimensional photochemical general circulation model. A three-dimensional description of the ultraviolet flux was used to get a realistic ultraviolet field at every latitude and season, and an up-to-date review of the hydrocarbon photochemistry was done. We introduced the transport by meridional winds and horizontal transient eddies in a two-dimensional (latitude-altitude) photochemical and transport model, which, along with a purely dynamic study and a sensitivity study, demonstrated the role of dynamical transport on the latitudinal variations of the stratospheric composition, as observed by the Voyager I mission. Comparison between the different observations and our results is fairly good, but the uncertainties on chemical data remain a main source of difficulties. We investigated the radiative retroaction of the variations of the composition on the temperature field. The coupled version of the general circulation model will be a powerful tool to investigate the new data obtained with the Cassini-Huygens mission.



Thèse de l'Université TOULOUSE III:

## **Circulation générale et photochimie dans l'atmosphère de Titan**

par **Sébastien LEBONNOIS**

Soutenue le **14 juin 2000**

au Centre d'Etude spatiale des Rayonnements,  
9, avenue du Colonel Roche,  
BP 4346  
31028 Toulouse Cedex 04

Résumé: Depuis une vingtaine d'années, l'atmosphère de Titan fait l'objet de très nombreuses observations et études théoriques. Ce système complexe pose beaucoup de questions, en particulier quant aux relations entre ses différentes composantes, microphysique des aérosols, photochimie et dynamique atmosphérique. Ce travail de thèse s'inscrit dans une volonté d'approfondir notre connaissance de ces interactions. Le développement d'un modèle photochimique à deux dimensions (altitude-latitude) permet le couplage entre photochimie, jusqu'à présent étudiée sur la seule dimension verticale, et dynamique atmosphérique, qui apporte une description plus pertinente du transport des espèces chimiques dans la basse atmosphère. Nous avons développé une description tridimensionnelle du flux ultraviolet permettant d'aborder les effets saisonniers sur l'ensemble de la planète. Les données photochimiques ont été mises à jour. La partie dynamique comprend la prise en compte de la circulation méridienne, ainsi que des diffusions turbulentes verticale et horizontale. Les simulations de la composition de l'atmosphère en fonction de la latitude et de la saison, complétées par des études de sensibilité et d'impact purement dynamique, démontrent le rôle de ce transport sur les profils latitudinaux observés dans la basse stratosphère par la mission Voyager. La comparaison entre les diverses observations et les simulations est globalement satisfaisante. Les incertitudes importantes sur les données chimiques restent une source majeure de difficultés. L'étude de la rétroaction radiative des variations de composition sur le champ de température a été abordée grâce à l'introduction du suivi de la composition dans le GCM. Cet outil, permettant un couplage complet entre photochimie, dynamique atmosphérique et microphysique des aérosols sera, une fois finalisé, un outil puissant pour l'étude des nombreuses données attendues de la mission Cassini-Huygens.

Mots-clés: photochimie, dynamique atmosphérique, Titan, simulation numérique.

Spécialité: Planétologie